ÜBER KETONE DES KAMPHERS

VERKÜRZTE FASSUNG DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

MARKUS WERDER

AUS BASEL

BASEL 1919

SCHWEIGHAUSERISCHE BUCHDRUCKEREI

BENNO SCHWABE & CO.

ÜBER KETONE DES KAMPHERS

VERKÜRZTE FASSUNG DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

MARKUS WERDER

AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL 1919

SCHWEIGHAUSERISCHE BUCHDRUCKEREI

BENNO SCHWABE & CO.

Herrn MARKUS WERDER wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 10. Oktober 1918 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Das ganze Manuskript der Dissertation ist Eigentum der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung und kann daselbst eingesehen oder entliehen werden.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *F. Fichter.*

Basel, den 10. Oktober 1918.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0069

Einleitung.

Es sind in den letzten Jahren von Rupe und seinen Schülern viele Arbeiten über den Zusammenhang von chemischer Konstitution und Drehungsvermögen ausgeführt worden. Auch die vorliegende Arbeit fällt in den Rahmen dieser Untersuchungen. Im Speziellen bestand ihre Aufgabe darin, Ketone des Kamphers darzustellen und ihre chemischen und optischen Eigenschaften genau festzulegen. Daneben konnte ich im Sinne von Ergänzungen, chemische und optische Zusammenhänge mit verwandten Körpern der Methylenkampherreihe feststellen.

Da dem Verfasser von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung erlaubt wurde, eine verkürzte Faßung der Arbeit wiederzugeben, erscheint im Folgenden nur der experimentelle Teil derselben. Für die Diskussion der theoretischen Ergebnisse verweise ich auf die Publikation in der Helvetica Chimica Acta.[1])

a. Ausgangsprodukte.

Ausgehend vom *Oxymethylenkampher*[2]) stellte ich sein Cyanhydrin dar, indem ich ihn in einem Ueberschuß von wasserfreier Blausäure auflöste[3]), unter Zugabe von etwas Kaliumcyanid als Katalysator[4]); zur Darstellung der wasserfreien Blausäure benützte ich im Prinzip den von Liechtenhahn[5]) angegebenen Apparat, ver-

[1]) Helvetica Chimica Acta, 1. 4. S. 309.

[2]) A. *281,* 331 (1894); B. 37 II 2069; M. Iselin, Diss. Basel 1916; Seiberth, Diss. Basel 1918.

[3]) A. *281,* 387 (1894).

[4]) H. Takagi, Diss. Basel 1918. 38.

[5]) K. Liechtenhahn, Diss. Basel 1907. 26.

besserte ihn aber nach verschiedenen Richtungen, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist.

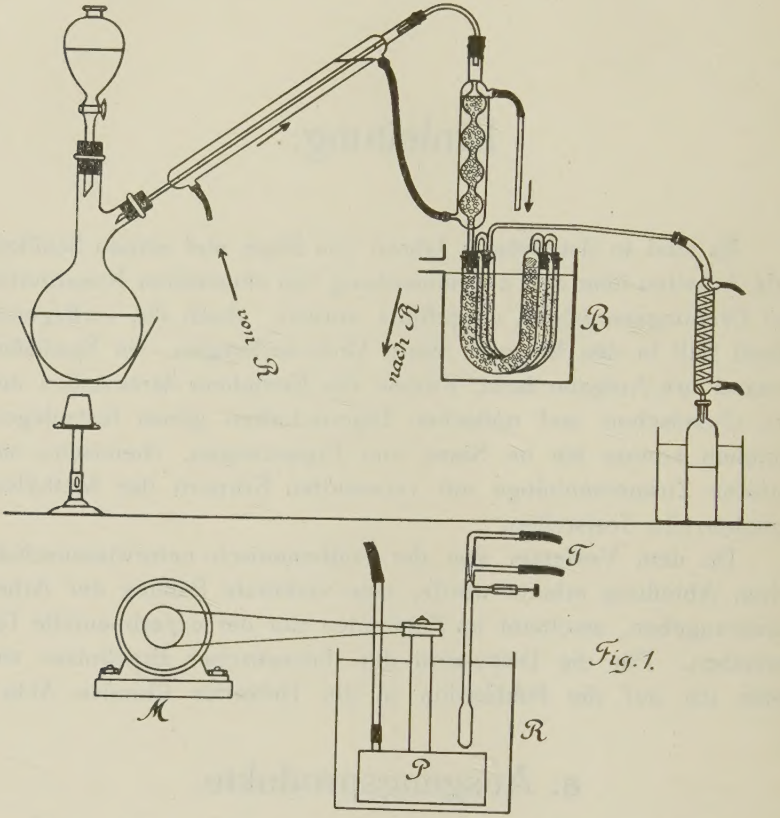


Fig. 1.

Im Rezipienten R wird mit Hilfe eines Quecksilberthermoregulators das Kühlwasser auf einer Temperatur von 42° gehalten. Eine durch den Motor M getriebene Pumpe P pumpt das Wasser durch den auf- und absteigenden Kühler in den Bottich B, von wo es wieder in den Rezipienten R zurückfließt.

Im Entwicklungskolben entwickelte ich die Blausäure sowohl aus Kaliumferrocyanid und verdünnter Schwefelsäure, als auch aus Oxalsäure und Kaliumcyanidlösung. Die erste Reaktion dauert beinahe doppelt so lang, wie die zweite; diese zweite Darstellungsweise hat auch den Vorteil, daß die Entwicklung der Blausäure

schon bei etwa 42° beginnt. Die Blausäure streicht durch den aufsteigenden Kühler, wo sich der größte Teil des mitgerissenen Wassers kondensiert, und gelangt durch den mit $CaCl_2$ gefüllten absteigenden Kugelkühler in 4 U-förmig gebogene, mit fein gekörntem $CaCl_2$ gefüllte Rohre; hier werden die letzten Reste Wasser zurückgehalten, und die wasserfreie Blausäure gelangt durch den letzten, mit Eiswasser gekühlten Schlangenkühler, in die gut gekühlte Vorlage.

Diese Art der Einrichtung gestattet jede Regulierung von außen, ohne daß der Abzug, indem die Apparatur aufgebaut ist, geöffnet zu werden braucht.

Bezüglich der Darstellung des Oxymethylenkamphercyanhydrins[1]) erwies es sich von großer Wichtigkeit, daß der zur Anwendung gelangende Oxymethylenkampher staubfein pulverisiert, frisch und nur einmal bei möglichst konstanter Temperatur destilliert worden ist. Mehrfach destillierter Oxymethylenkampher löst sich in Blausäure viel schwerer, die Lösungen werden leicht braun, das Cyanhydrin fällt später schmierig aus. Nicht destillierter Oxymethylenkampher reagiert mit Blausäure überhaupt nicht, wohl in Folge allzustarker Verunreinigung. — Zweckmäßig löst man 10 g Oxymethylenkampher in einem kleinen, mit Kork gut verschließbaren Kölbchen in 25 cm^3 wasserfreier Blausäure auf, versieht das Kölbchen mit einem Rückflußkühler ($CaCl_2$-Verschluß) und gibt das katalytisch wirkende Kaliumcyanid hinzu. Die Lösung des Oxymethylenkamphers in Blausäure ist gelblich gefärbt. Das zur Anwendung gelangende KCN soll chemisch rein, vollkommen trocken und in der Achatreibschale pulverisiert sein. Man fügt den Katalysator nicht früher hinzu, als bis auch das letzte Spürchen Oxymethylenkampher gelöst ist, was gewöhnlich erst nach längerem Schütteln der Fall ist. Man versetzt die Lösung nun mit möglichst wenig Katalysator und wartet (eventuell nach Erwärmen mit der Hand), bis sich die Lösung etwas erwärmt hat, worauf dann längeres, ruhiges Sieden den richtigen Verlauf der Reaktion anzeigt. Heftiges Auf- und Ueberschäumen beweist, daß zuviel KCN angewendet worden ist, was wieder Braunwerden und Schmieren bedingt. Helles, nicht direktes Sonnenlicht begünstigt die Reaktion; ebenso eine

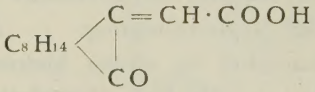
[1]) H. Takagi, Diss. Basel 1918. 38.

Außentemperatur von 13—20°. Im Winter verlief die Reaktion viel träger und schlechter. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die ursprünglich gelbe Lösung farblos geworden ist. Sie soll auch beim Stehenlassen über Nacht farblos bleiben. Man gießt am andern Morgen den Kolbeninhalt langsam, unter kräftigem Rühren, in zerkleinertes Eis (da das Cyanhydrin leicht geschmolzen herauskommt) und erhält so eine schneeweiße amorphe Fällung des Körpers; er wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und soll dann sofort zur Darstellung der Camphorylidenessigsäure verwendet werden, da er sich bei längerem Stehen, besonders am Licht, langsam zersetzt.

50 g Oxymethylenkampher ergaben 60 g Cyanhydrin = 98,3 % der Theorie.

b. Ungesättigte Verbindungen.

Camphoryliden-3-essigsäure.



Bishop, Claisen und Sinclair[1]) erhielten diese Verbindung durch Verseifung des Cyanhydrins des Oxymethylenkamphers mit Eisessig und reiner Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 115—120°. Entsprechende Versuche mit einem Ansatz von 35 g Cyanhydrin, 105 g Eisessig und 70 g reiner Salzsäure[2]) gaben neben der festen, krystallisierten Säure stets viel schmieriges Produkt, aus dem nur durch langwierige, verlustreiche Reinigung (Destillieren im Vakuum, Kochen mit Soda und Tierkohle, Fällen mit Salzsäure) die Säure in einer Gesamtausbeute von 27,4 g = 77,7 % der Theorie gewonnen wurde.

Wir versuchten deshalb die Verseifung im offenen Kolben.

1. Im 100 cm^3 fassenden Kolben wurden 2 g Cyanhydrin mit 30 cm^3 15 %iger NaOH-Lösung versetzt, worauf soviel Alkohol

---

[1]) A. *281*, 3. 389.

[2]) H. Takagi, Diss. Basel 1918. 39.

zugegeben wurde, daß Lösung eintrat. Hierauf kochte man unter Rückfluß auf dem Babotrichter während 6 Stunden. Die Farbe der Lösung wurde rasch dunkelgrün und schlug in orange um. Nach der ersten Halbstunde ließ sich wenig NH3 nachweisen. Beim Erkaltenlassen war starker Camphergeruch bemerkbar; nach dem Fällen mit Wasser erhielten wir einen weißen Körper, der getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert, unter 100° schmolz und nach seinen Reaktionen als Oxymethylenkampher erkannt werden konnte.

2. Ein Versuch mit 4 g Cyanhydrin, 10 g reinem Eisessig und 10 g 75%iger Schwefelsäure ergab nach 3-stündigem Kochen ein vollkommen schmieriges, braunes Reaktionsprodukt; in Eis gegossen blieb es schmierig und löste sich in Sodalösung zum größten Teil nicht auf. — Auch Versuche mit Schwefelsäure anderer Konzentration ergaben nur schmierige Produkte.

Im 1500 cm^3 fassenden Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler werden 50 g rohes Cyanhydrin in 125 cm^3 Eisessig und 125 cm^3 reiner konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und während 3 Stunden auf dem Babotrichter gekocht, wobei jedoch sehr darauf zu achten ist, daß keine Ueberhitzung auftritt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich rasch dunkler. Nach 3 Stunden wird noch heiß in ein Becherglas gegossen. Meist krystallisiert die Säure schon von selbst aus. Viel schöner wird die Krystallisation, wenn man die kalte Lösung mit einem Krystall der Säure animpft: in wenigen Augenblicken ist unter gelinder Erwärmung der Inhalt des Becherglases vollkommen erstarrt, indem sich prächtige, lange, filzig ineinander verwachsene Nadeln der Camphoryliden-3-essigsäure gebildet haben. Man läßt 3 Stunden stehen, saugt ab, wäscht mehrmals auf der Nutsche mit Wasser nach und trocknet die nur schwach gelb gefärbte Säure im Exsiccator. Aus dem Filtrat krystallisieren nach dem Verdünnen mit Wasser noch einige Gramme der Säure aus. Die Ausbeute betrug 45 g = 95,1% der Theorie.

Das Rohprodukt bildet lange, blaßgelbe Nadeln, die aus Benzin umkrystallisiert, ihre gelbe Farbe beibehalten, auch wenn man sie vorher in Sodalösung mit Tierkohle kochte, und den Smp. 99,5—101,0° zeigen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin erscheint die Säure in etwa 1 mm langen, feinen, anscheinend sechsseitigen Prismen mit abgeschrägten Ecken von hellzitronengelber Farbe.

Sie läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren und geht bei 11,5 mm Hg-Druck von 185,5—187° als gelb gefärbtes, bald krystallin erstarrendes Oel über.

Camphoryliden-3-essigsäure löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Benzin; charakteristisch für sie ist, außer ihrer Löslichkeit in Soda, die Löslichkeit in Bikarbonatlösung; etwas weniger ist sie in viel heißem Wasser löslich und kommt beim Erkalten der Lösung in fast weißen, feinen Nädelchen vom Smp. 98—100° heraus (vielleicht wegen eines Gehaltes an Krystallwasser).

Die Lösung in Benzin ist gelb, diejenige in Soda fast farblos; in alkalischer Lösung entfärbt Camphoryliden-3-essigsäure $KMnO_4$-Lösung momentan. Sie scheint nicht lange haltbar zu sein; besonders destillierte Säure zeigt schon nach einigen Wochen typischen Methylenkamphergeruch und löst sich auch nicht mehr vollkommen in Soda auf.

Camphoryliden-3-essigsäure und konzentrierte Schwefelsäure.

Camphoryliden-3-essigsäure löst sich in der Kälte in konz. reiner Schwefelsäure ohne sichtbare Reaktion auf; aus dieser Lösung fällt Wasser wieder unveränderte Säure. In der Wärme auf dem Wasserbad färbt sich die Lösung rasch dunkelbraun; in Wasser gegossen, fällt eine weisse Substanz aus, die getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert von 98—100° schmilzt und durch ihre Löslichkeit in Bikarbonat ebenfalls als Camphoryliden-3-essigsäure identifiziert werden konnte.

Spaltungsversuch mit Natronlauge.

3 g Camphoryliden-3-essigsäure wurden in 20 cm^3 Natronlaugelösung (2 : 1) gelöst und im Kupferkolben mit aufgesetztem Kühler auf dem Drahtnetz gekocht. Nach $^3/_4$ Stunden begann sich im Kühlrohr ein weißer Körper von intensivem Kamphergeruch abzuscheiden. Nach 3 $^1/_2$ Stunden wurde unterbrochen, erkalten gelassen und das Reaktionsprodukt untersucht: Der im Kühlrohr abgeschiedene weiße Körper erwies sich nach seinem Schmelzpunkt (174—175°) einwandfrei als Kampher. — Den Kolbeninhalt säuerte ich zuerst an, dann machte ich sodaalkalisch und ätherte

zum Schlusse aus. Aus der ausgeätherten Lösung fällte verdünnte Salzsäure 1,4 g Camphorylidenessigsäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin den Smp. 101—102° zeigte.

Höher schmelzende Camphoryliden-3-essigsäure.

Zur Aufarbeitung der bei der Verseifung des Cyanhydrins im Rohr erhaltenen schmierigen Produkte war die folgende Methode ausgearbeitet worden:

Der Röhreninhalt wird in Eis gegossen, die ausgeschiedenen Krystalle werden vom Oel abdekantiert und für sich weiter behandelt. Ich nahm das Oel auf dem Wasserbad mit Sodalösung auf, trennte die Lösung vom ungelösten Rückstand und fällte aus ihr die Camphorylidenessigsäure mit verdünnter Salzsäure. Den Rückstand schüttelte man mit Aether und Soda durch, trennte im Scheidetrichter, machte die Sodalösung sauer und ätherte sie von neuem aus. Aus dieser getrockneten Aetherlösung gewann ich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die letzten Anteile an Säure durch Destillation unter vermindertem Druck.

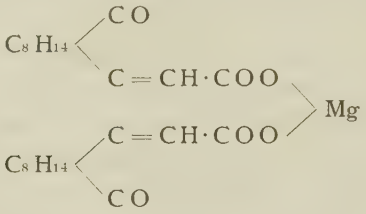
Ein Versuch, bei dem 10 g rohes Cyanhydrin mit 35 g Eisessig und 20 g reiner Salzsäure während 1 Stunde von 110—115° und während 2 Stunden von 118—123° im zugeschmolzenen Rohr gehalten wurden, ergab anstatt der gewohnten, langen Nadeln, kleine, derbe Kryställchen, neben ziemlich vieler Schmiere. Nach der oben angegebenen Methode erhielten wir 6,0 g Camphoryliden-3-essigsäure, aus dem Rückstand dagegen einen Körper, der bei 11 mm von 181—182° regelmäßig destillierte und in der Vorlage zu einer schwach gelb gefärbten krystallinen Masse erstarrte. Eine Probe des Destillates löste sich sehr leicht in Soda und Ligroin. Aus der Sodalösung fällte HCl einen weißen krystallinen Körper, der roh unscharf bei 109° schmolz. (Destillierte Camphoryliden-essigsäure zeigt aus Benzin umkrystallisiert stets den Smp. 100—101,5°.)

Bei der zweiten Krystallisation begann der Körper in Benzin viel schwerer löslich zu werden und krystallisierte dann als weiße, flockig krystalline Masse aus, die getrocknet bei 130° zu sintern beginnt und bei 150° klar geschmolzen ist. Sie löste sich sehr leicht in Soda und gab mit $KMnO_4$ verhältnismäßig langsame Entfärbung. Aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol krystallisierte sie in schneeweißen, kleinen Krystallen aus, die unter

dem Mikroskop als kleine mehrkantige Blättchen vom Smp. 156—158° erschienen.

Verschiedene Versuche, diese höher schmelzende Säure wieder zu erhalten, verliefen alle resultatlos; die erhaltene Menge reichte leider nicht zur Analyse.

Magnesiumsalz der Camphoryliden-3-essigsäure.

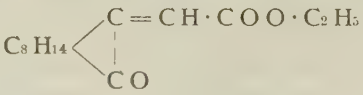


Man schlemmt 5 g frisch destillierte und in der Achatreibschale feinst pulverisierte Camphoryliden-3-essigsäure in 500 cm³ destilliertem Wasser auf und kocht mit 10 g Magnesiumkarbonat im Ueberschuß während 2 Stunden auf dem Drahtnetz, filtriert und wäscht den Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser nach.[1]) Die vereinigten Filtrate dampfte ich bis zur Salzhautbildung ein und ließ sie stehen.

Das Magnesiumsalz kommt dann als schneeweiße, feinkristalline Masse heraus, die abgesogen und getrocknet wird. Ausbeute: 5,2 g = 99,2 % der Theorie. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Benzin, etwas schwerer in heißem Wasser. Zum Umkrystallisieren eignet sich viel heißes Wasser am besten: das Salz krystallisiert daraus in kleinen, nur mit der Lupe erkennbaren, weißen Krystallen aus.

0,3847 g Substanz gaben: 0,0337 g Mg O
berechnet für $C_{24}H_{30}O_6Mg$: Mg = 5,47 %
gefunden: Mg = 5,28 "

Aethylester der Camphoryliden-3-essigsäure.



[1]) Blechschmidt, Diss. Basel 1917. 29.

Den Aethylester der Camphoryliden-3-essigsäure erhielt ich in guten Ausbeuten, sowohl aus ihrem Chlorid, als auch aus der Säure direkt.

1. *Aus dem Säurechlorid.*[1]) 10 g reines Camphoryliden-3-essigsäure-chlorid und 10 g absoluter Aethylalkohol wurden in einem 50 cm^3 fassenden Rundkolben mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-Verschluß während 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten destillierte man den überschüssigen Alkohol ab, versetzte mit Eiswasser, machte sodaalkalisch und ätherte aus. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ und Verjagen des Lösungsmittels, destillierten von 149,5—150° (12 mm) 11,3 g (= 100 % der Theorie) des Esters als gelbgefärbtes, geruchloses, bitter schmeckendes Oel vom spez. Gew. $d\,\frac{20}{4} = 1{,}0459$ ab.

2. *Aus Camphoryliden-3-essigsäure:* Ich löste 10 g frisch destillierte Säure in 20 cm^3 absolutem Aethylalkohol, gab 2 g reine konz. H_2SO_4 zu und erwärmte in derselben Apparatur, wie bei 1) während 10 Stunden auf dem Wasserbad. Die Aufarbeitung des Esters war dieselbe wie oben. Wir erhielten so 10,5 g reinen Ester (= 93,0 % der Theorie).

Analyse:

0,1606 g Substanz gaben: 0,4189 g CO_2; 0,1220 g H_2O

$C_{14}H_{20}O_3$ berechnet: C = 71,18 % H = 8,47 %

gefunden: C = 71,12 " H = 8,50 "

Camphoryliden-3-essigsäure und Brom.

Entsprechend dem ungesättigten Charakter der Camphoryliden-3-essigsäure war zu erwarten, daß sie leicht 2 Atome Brom addieren würde, unter Bildung eines Dibromids. Ich löste deshalb 5 g (1 Mol) im Vakuum destillierte Camphoryliden-3-essigsäure in 30 cm^3 Chloroform und gab unter Eiskühlung portionenweise 2 Atome Brom (= 3,8 g = 1,2 cm^3) unter Umschütteln bei Gegenwart von Sonnenlicht zu. Die Farbe des Broms verschwand nur langsam und unvollständig. Ich ließ hierauf zugestopft während 10 Tagen im Sonnenlichte stehen. Nach dem Oeffnen der Flasche entwichen Bromwasserstoffnebel. Ich goß in Eiswasser und arbeitete das ausgeschiedene teigige Produkt mit Natriumbisulfitlösung tüchtig

[1]) Takagi, Diss. Basel 1918. 43.

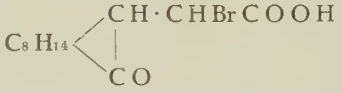
durch; nach kurzer Zeit war das Produkt zu einer gelbweißen Masse erstarrt; aus Benzin krystallisierte es in kleinen, weißen Kryställchen vom Smp. 73—75°.

Die Brombestimmung ergab folgende Resultate[1]):

I. 0,1537 g Substanz gaben: 0,0654 g Ag Br
II. 0,1492 „ „ „ 0,0638 „ Ag Br
gefunden: I. Br = 18,11 %
II. Br = 18,20 "

berechnet war für:
Dibromid $C_{12}H_{16}O_3Br_2$ Br = 43,32 %
Monobromid $C_{12}H_{16}O_3Br$ Br = 27,78 "

Hydrobromid der Camphoryliden-3-essigsäure.



Um das Hydrobromid der Camphoryliden-3-essigsäure zu erhalten, führten wir eine große Zahl von Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen aus.

I. Versuche in der Kälte.

Die Camphoryliden-3-essigsäure wurde zu diesem Zwecke

	gelöst in	verschlossen stehen gelassen während	und ergab nach dem Gießen auf Eis
1.	Eisessig-Bromwasserstoff	24 St.	unveränderte Säure
2.	Eisessig-Bromwasserstoff	3 × 24 St.	4/5 unveränderte Säure, 1/5 Hydrobromid vom Smp. 145—148
3.	wässrigem H Br	3 × 24 St.	unveränderte Säure

[1]) Ausgeführt von Herrn cand. phil. A. Jaeggi.

II. Versuche in der Wärme.

Die Camphoryliden-3-essigsäure wurde in Eisessig-Bromwasserstoff gelöst und im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad-schießofen erwärmt.

	Während	Und ergab nach dem Oeffnen des Rohres und Gießen auf Eis
1.	$^1/_2$ St.	viel Schmiere, neben unveränderter Säure
2.	3 St.	vollkommen schmierig, neben wenig unveränderter Säure

Man löst 10 g reine destillierte Camphoryliden-3-essigsäure in 40 cm^3 Eisessig in einer mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Glasflasche von 100 cm^3 vollkommen auf. In diese anfänglich grüne Lösung leitet man einen kräftigen Strom von Bromwasserstoff, zuletzt unter Eiskühlung so lange ein, bis die Lösung stark qualmt, wozu etwa 6—7 Stunden erforderlich sind. Die Lösung läßt man dann wohlverschlossen 3 Tage in der Kälte stehen, worauf man sie in Eiswasser gießt. Das Hydrobromid fällt zuerst als weiße Trübung, bald aber als schwerer, sandiger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet wird. Ausbeute: 8,5 g = 60,9 % der Theorie.

Zur Umkrystallisation löste ich das Rohprodukt in wenig Alkohol, fügte so viel Wasser zu, bis eine leichte Trübung bestehen blieb. Der Körper krystallisiert dann in weißen, langen Nadeln aus, die unter Zersetzung von 153—154° schmelzen. Das Hydrobromid löst sich momentan in Alkohol, ist daraus mit Wasser wieder fällbar; es ist unlöslich in kaltem, etwas mehr löslich in heißem Benzin.

Aus dem ersten Filtrat krystallisieren bei längerem Stehen schöne, lange, gelbe Nadeln von unveränderter Camphoryliden-3-essigsäure aus (2,1 g).

Brombestimmung:

I. 0,1290 g Substanz gaben: 0,0845 g Ag Br
II. 0,1622 „ „ „ 0,1057 „ Ag Br
$C_{12}H_{17}O_3Br$ berechnet: Br = 27,65 %
gefunden: I. Br = 27,88 „
II. Br = 27,73 „

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Camphoryliden-essigsäure im zugeschmolzenen Rohr.

Zum Studium der Frage über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Camphoryliden-3-essigsäure im zugeschmolzenen Rohr wurden folgende, in der Tabelle zusammengestellte Versuche, bei Wasserbadtemperatur mit verschiedener Erhitzungsdauer, ausgeführt:

	Säure in g	gelöst in	erwärmt bei 100° während	in Eis gegossen entsteht	in g
1.	5	40 cm³ Eisessig — H Br	1 St.	gelblichweiße Flocken, wenig Oel: ⟶ unveränderte Säure . .	4,6
2.	5	40 cm³ Eisessig — H Br	2 St.	rotbraunes, dickes Oel, auf Ton gestrichen, mit Tierkohle und Soda gekocht: unveränderte Säure	4,6
3.	5	40 cm³ Eisessig — H Br + 2 cm³ wäßrigem HBr	3 St.	braune Schmieren, auf Ton gestrichen, mit Tierkohle und Soda behandelt: unveränderte Säure	4,2

In allen 3 Versuchen erhielten wir zum größten Teil wieder unveränderte Säure zurück, neben wenig Schmiere, die nicht weiter aufgearbeitet werden konnte.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Hydrobromid im zugeschmolzenen Rohr.

Wir lösten 5 g umkrystallisiertes Hydrobromid in 40 cm³ Eisessig-Bromwasserstoff, fügten 5 cm³ Wasser zu und erwärmten während 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbadschießofen. Nach dem Oeffnen der Röhre (kein Druck!) goß man den gelben Rohrinhalt in Eis: zuerst entstand eine milchige Trübung, die bald in eine Fällung weißer Flocken überging. (1,8 g.)

Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzin schmolz der Körper von 97—99°.

Aus dem Filtrat wurden beim Eindampfen 2,9 g desselben Körpers vom Smp. 98—100° gewonnen. Ohne Zweifel hatten wir

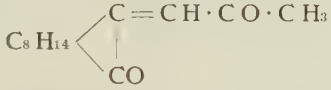
es in beiden Fällen mit Camphoryliden-3-essigsäure zu tun. Die Gesamtausbeute betrug 4,7 g.

Das Hydrobromid geht also bei dieser Reaktion wieder in die Säure über.

Spaltung des Hydrobromids mit alkoholischem Kali.

5 g umkrystallisiertes Hydrobromid löste ich in Alkohol, gab etwa $^1/_2$ Reagenzglas alkoholisches Kali zu und kochte 2 Stunden unter Rückfluß. (Starker Karvakrolgeruch!) Aus dem Reaktionsprodukt konnte ich 4,8 g Camphoryliden-3-essigsäure gewinnen.

Camphoryliden-3-aceton.



a. *Synthese mit Natriummalonsäureester.*

Zum Gelingen dieser Synthese ist es notwendig, daß alle Ausgangsmaterialien vollkommen rein und die Apparatur aufs Sorgfältigste getrocknet ist.

2,3 g blankes Natrium werden unter absolutem Xylol staubfein gekörnt. Nach dem Erkalten gießt man das Xylol ab und wäscht dreimal mit absolutem Aether nach. Das Natrium spühlt man mit 10 cm^3 absolutem Aether in eine 500 cm^3 fassende Pulverflasche, die mit einem einfach durchbohrten, mit Acetylcellulose gut gedichteten Kork verschlossen werden kann. Durch die Bohrung geht ein dreifach tubulierter Aufsatz; der gerade Teil des Aufsatzes nimmt das Rührwerk (Messingstopfbüchse mit Glasrührer), der zweite Tubus einen Tropftrichter von 50 cm^3, der dritte einen mit $CaCl_2$ Verschluß versehenen Kugelkühler auf. Unter sehr starkem Rühren und Kühlen mit Wasser läßt man eine Lösung von 14,6 g frisch destilliertem Malonsäureäthylester in 10 cm^3 absolutem Aether zufließen. Man gibt im Laufe der Bildung der Natriumverbindung stets soviel absoluten Aether hinzu, daß der entstehende Brei von Natriummalonsäureester noch durchgerührt wird. Nach 1 Stunde wird unterbrochen, die Flasche mit einem Kork, der ein $CaCl_2$ rohr trägt, 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt und hierauf im Eisschrank über Nacht stehen gelassen.

Man trägt nun wieder unter starkem Rühren, ohne vorher verdünnt zu haben, 20 g Camphoryliden-3-essigsäure-chlorid in 15 cm^3 absolutem Aether tropfenweise ein. Der Natriummalonsäureester löst sich bald zu einer orangefarbenen Lösung. Nach dem Eintragen des Chlorids turbiniert man in der Kälte noch $^1/_2$ Stunde weiter und erwärmt zum Schluß 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden des Aethers, bis sich ein dicker Brei von Kochsalz abgeschieden hat. Nach dem Erkalten wird die orangegelbe Lösung mit Eiswasser zersetzt und ausgeäthert. Aus dieser Aetherlösung, die nicht über $MgSO_4$ getrocknet zu sein braucht, gewinnt man durch Wasserdampfdestillation den überschüssigen Malonester zurück. Der Rückstand dieser Wasserdampfdestillation, ein orangegelber, teigiger Kuchen, wird in Aether aufgenommen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man eine orangegelbe, bald hart werdende Masse des Dimalonsäureesterproduktes (34 g). Diese wird nun mit 50 cm^3 30 %iger Schwefelsäure und soviel Eisessig verseift, daß bei gelindem Erwärmen gerade Lösung eintritt, wozu 109 cm^3 nötig sind. Die Verseifung geschieht auf dem Babotrichter in einem Glaskolben von 800 cm^3 Inhalt mit aufgeschliffenem Kühler; der Kühler ist mit einem absteigenden Glasrohr verbunden; dieses taucht in ein Reagenzglas, in dem von Zeit zu Zeit mit Bariumhydroxydlösung die Abspaltung des Kohlendioxyds verfolgt werden kann. — Die Lösung färbt sich, auch bei gelindem Sieden, rasch dunkler. Nach 4 Stunden ist die Verseifung beendigt, was man daran erkennt, daß kein CO_2 mehr entwickelt wird. Man läßt nun den Kolbeninhalt im laufenden Wasser völlig erkalten und stumpft unter Kühlen und Umschütteln die überschüssige Mineralsäure mit 200 g 30 %iger Natronlauge portionenweise ab; es ist sehr darauf zu achten, daß sich die Lösung dabei nicht allzustark erwärmt. Dann wird sodaalkalisch gemacht, wozu etwa 500 cm^3 kaltgesättigter Sodalösung notwendig sind. Man destilliert das entstandene Keton aus einem 2 Liter-Kolben mit Wasserdampf über, indem man den Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt. In die Vorlage gibt man zweckmäßig zum vornherein etwas festes Kochsalz. Das Camphorylidenaceton destilliert als gelbes Oel über, das zuerst eine Schicht auf dem Wasser bildet, dann aber im Wasser untersinkt. Dauer der Wasserdampfdestillation: 1 Stunde.

Um das Keton quantitativ aus dem Wasser herauszubringen, muß die Lösung gründlich ausgesalzen werden. Hierauf ätherт man dreimal aus und destilliert nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels das Keton unter vermindertem Druck: Es geht ohne Vor- und Nachlauf, unter Hinterlassung eines geringen, braunen Rückstandes sehr konstant von 138—139° (10 mm) über, als zitronengelbes, schweres, geruchloses, in Lösung deutlich fluoreszierendes und lichtbrechendes Oel, das einen unangenehmen, bittern Geschmack besitzt. Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 1{,}0327$. Ausbeute: 8,5 g = 68 % der Theorie.

Camphoryliden-3-aceton ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; es zeigt geringe Löslichkeit in Wasser; es ist nicht lange haltbar, auch wenn es in einer CO_2-Atmosphäre eingeschmolzen wird, indem sich der Körper polymerisiert, was man daran erkennt, daß er, selbst nach mehrmaligen, aufeinanderfolgenden Destillationen, stets wieder von neuem einen geringen, braunen Rückstand hinterläßt.

In verdünnter, wie in konzentrierter Alkalilauge, in der Kälte, wie in der Wärme, ist das Keton unlöslich.

Analyse:

I. 0,1976 g Substanz gaben: 0,5492 g CO_2 und 0,1552 g H_2O
II. 0,1972 „ „ „ 0,5468 „ CO_2 „ 0,1549 „ H_2O
$C_{13}H_{18}O_2$ berechnet: C = 75,67 %; H = 8,80 %
gefunden: I. C = 75,72 " ; H = 8,79 "
II. C = 75,63 " ; H = 8,79 "

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation bildet eine braune Flüssigkeit, die mit braunen, zusammengeballten Körnern des Nebenkörpers[1]) durchsetzt ist. Von diesen wird abfiltriert, das Filtrat etwas eingedampft, mit Tierkohle während 1 Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, filtriert und mit HCl 11,3 g Camphoryliden-3-essigsäure zurückgewonnen (= 90,0 % der Theorie); sie fällt zuerst ölig aus, wird aber schon nach kurzem Stehen fest und kann nach einmaliger Destillation im Vakuum wieder verwendet werden.

---

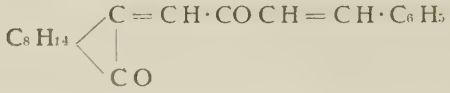
[1]) H. Takagi, Diss. Basel 1918. 53.

b. *Synthese mit Natriumacetessigester.*

Ich stellte nach den Vorschriften von Takagi[1]) den Di-[camphoryliden-3-acetyl]-acetessigester dar, aus 2,5 g gekörntem Natrium, 17 g Acetessigester und 20 g Camphoryliden-3-essigsäurechlorid. Ich versuchte hierauf die Verseifung dieser Verbindung nach der oben angegebenen Methode, indem ich 27,8 g der Acetessigester-Verbindung mit 45 cm^3 30 %iger Schwefelsäure und 95 cm^3 Eisessig während 3 Stunden unter Rückfluß kochte, bis kein CO_2 mehr nachzuweisen war. Ich erhielt so durch analoge Aufarbeitung des Verseifungsproduktes, wie oben, 3,1 g Camphoryliden-3-aceton und gewann aus den Rückständen der Verseifung noch 14 g Camphoryliden-3-essigsäure zurück. Wegen der schlechten Ausbeuten wurde die Synthese mit Natriumacetessigester nicht mehr weiter verfolgt.

Derivate des Camphoryliden-3-acetons.[2])

Benzal-camphoryliden-3-aceton.



Zu 2,5 g (1 Mol) im CO_2 strom destilliertem Benzaldehyd wurden 5 g (1 Mol) frisch dargestelltes Camphoryliden-3-aceton gegeben; darauf setzte man soviel Alkohol zu, daß gerade Lösung eintrat. Ich verdünnte dann mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung und tropfte 4 Tropfen 30 %ige NaOH-Lösung zu. Zum Schluß schüttelte man wohlverschlossen 1 1/2 Stunden auf der Schüttelmaschine. Das Benzalderivat schied sich bald als goldgelber Körper ab, der abgesogen, mit wäßrigem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. (Rohprodukt: 6,8 g = 95,5 % der Theorie.)

Aus verdünntem, warmen Alkohol krystallisiert er in prächtigen, goldgelben Nädelchen vom Smp. 93—94° aus.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt Benzal-camphoryliden-3-aceton starke Halochromie (Rotfärbung).

---

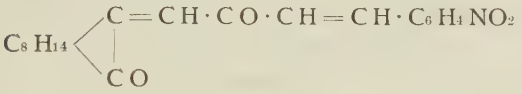
[1]) H. Takagi, Diss. Basel 1918. 55.

[2]) Semikarbazon des Camphoryliden-3-acetons, vergl. Takagi, Diss. Basel 1918. 54.

Analyse:

I. 0,1551 g Substanz gaben: 0,4635 g CO_2 und 0,1059 g H_2O
II. 0,1586 „ „ „ 0,4742 „ CO_2 „ 0,1071 „ H_2O
$C_{20}H_{22}O_2$ berechnet: C = 81,63 %; H = 7,48 %
gefunden: I. C = 81,50 " ; H = 7,64 "
II. C = 81,54 " ; H = 7,55 "

p-Nitrobenzal-camphoryliden-3-aceton.



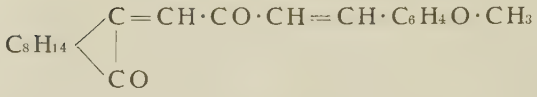
Man löst 2,1 g aus Alkohol umkrystallisierten p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol) in möglichst wenig Alkohol und vermischt die Lösung mit 3 g Camphoryliden-3-aceton (1 Mol). Hierauf setzt man Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zu, kondensiert mit 2 Tropfen 10%iger, frisch dargestellter Natronlauge und läßt verschlossen in der Kälte stehen. Die Farbe der Lösung wird langsam dunkler: Nach 12 Stunden haben sich gelbe, von Krystallen durchsetzte Schmieren abgeschieden. Dann wird von der überstehenden, dunklen Lösung abdekantiert und die gelbe Masse auf Ton gestrichen. (Nach dem Trocknen 3,1 g.) Aus der Lösung erhält man noch durch Ausfällen mit Wasser etwas schmieriges Nitrobenzalprodukt, das auf Ton gestrichen, schnell hart wird. (0,7g). Gesamtausbeute an Rohprodukt: 3,8 g = 80,0 % der Theorie. Löslichkeit: In kaltem Alkohol schwer, in heißem etwas leichter löslich, woraus der Körper mit Wasser wieder fällbar ist; fast unlöslich in kaltem, wie heißem Benzin, leicht löslich in Aether, Chloroform und warmem Essigester.

Aus warmem Alkohol krystallisiert p-Nitro-benzal-camphoryliden-3-aceton in kleinen, nur mit der Lupe erkennbaren Krystallen von zitronengelber Farbe vom Smp. 150—152°.

N-Bestimmung:

0,1690 g Substanz gaben: 6,30 cm^3 N_2 (20°, 734 mm)
$C_{20}H_{21}O_4N$ berechnet: N = 4,12 %
gefunden: N = 4,19 "

Anisal-camphoryliden-3-aceton.

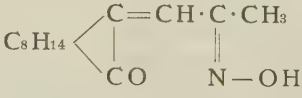


Zu 5 g Camphoryliden-3-aceton (1 Mol) gab ich 3,2 g frisch destillierten Anisaldehyd (1 Mol), verdünnte mit dem gleichen Volumen Alkohol, fügte Wasser bis zur beginnenden Trübung zu und versetzte zum Schluß mit 3 Tropfen 30 %iger Natronlauge; dann wurde verschlossen längere Zeit geschüttelt; die Lösung färbte sich rasch dunkler. — Als nach dreitägigem Stehen der Körper noch nicht auskrystallisiert war, verjagte ich den überschüssigen Anisaldehyd mit Wasserdampf und nahm den gelben, etwas teigigen Rückstand in Aether auf. Nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels wurde der immer noch teigige Rückstand mit Alkohol in eine Krystallisierschale gespühlt und im ausgepumpten Exsiccator über 1 Monat stehen gelassen. Weder Anreiben mit Alkohol, noch mit Säure führte zur Krystallisation des Körpers: Alle Kunstkniffe versagten. Sehr bemerkenswert war die starke Halochromie, die der Körper zeigte: Der Schwefelsäureexsiccator, indem das Kondensationsprodukt lange aufbewahrt worden war, war an seinen Wandungen purpurrot geworden.

Ich versuchte zuletzt, den Körper durch Destillation fest zu bekommen: Bei einer Temperatur von 230° (10 mm) begann er unter Zersetzung zu destillieren.

Auch weitere Versuche ergaben nur schmierige Kondensationsprodukte.

Oxim des Camphoryliden-3-acetons.



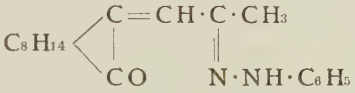
0,45 g salzsaures Hydroxylamin (1 ½ Mol), wurden in möglichst wenig reinem Wasser gelöst, mit 0,4 g reiner Soda neutralisiert und zu 1 g Camphoryliden-3-aceton (Mol) in einem Erlenmeyerkölbchen gegeben. Dann fügte man soviel Alkohol zu, bis Lösung eintrat und ließ zugestopft stehen. Unter schwacher Erwärmung schied sich nach kurzer Zeit ein dicker, weißer Niederschlag des

Oxims ab, der abgesogen, mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. (Ausbeute: 1,0 g = 96 % der Theorie.) Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol und Benzin. Aus seiner alkoholischen Lösung kommt es bei Zusatz von Wasser in schneeweißen, glänzenden Nadeln vom Smp. 141,5—142,5° heraus.

N-Bestimmung:

I. 0,1568 g Substanz gaben: 8,30 cm³ N_2 (8°, 749 mm)
II. 0,1834 „ „ „ 9,70 „ N_2 (9°, 749 „
$C_{13}H_{19}O_2N$ berechnet: N = 6,33 %
gefunden: I. N = 6,27 "
II. N = 6,31 "

Phenylhydrazon des Camphoryliden-3-acetons.



Man versetzt 1,1 g frisch dargestelltes Phenylhydrazin (1 Mol) mit 2 g Camphoryliden-3-aceton, (1 Mol), schüttelt gut durch und läßt verschlossen stehen. Die Lösung färbt sich unter schwacher Erwärmung orangerot; nach 5 Minuten wird das Produkt plötzlich trüb und erstarrt vollkommen; zweckmäßig läßt man noch 12 Stunden in der Kälte stehen. Dann reibt man mit wenig Alkohol an, worauf die Masse schön krystallin herauskommt. Die Ausbeute beträgt nach dem Abpressen und Trocknen: 2,6 g = 94 % der Theorie.

Aus reinem, heißen Alkohol krystallisiert das Phenylhydrazon in orangegelben, glänzenden Blättchen vom Smp. 144,5—145,5.

Fügt man bei der Darstellung des Körpers von Anfang an etwa 1,5 cm³ Alkohol zu, so krystallisiert das Phenylhydrazon gleich sehr schön aus.

N-Bestimmung:

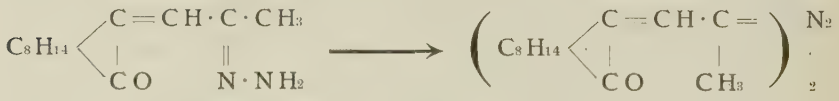
I. 0,1575 g Substanz gaben: 13,25 cm³ N_2 (10°, 723 mm)
II. 0,1796 „ „ „ 14,70 „ N_2 (10°, 741 „
$C_{19}H_{24}ON_2$ berechnet: N = 9,46 %
gefunden: I. N = 9,65 "
II. N = 9,62 "

Hydrazinderivat des Camphoryliden-3-acetons.

Hydrazinhydrat gibt mit Camphoryliden-3-aceton zwei verschiedene Körper, je nachdem in der Kälte oder in der Wärme gearbeitet wird.

A. *In der Wärme.*

Man erwärmt 2 g Camphoryliden-3-aceton und 1,2 g Hydrazinhydrat im mit Steigrohr versehenen Reagenzglas auf dem Wasserbade; das Reaktionsprodukt färbt sich rasch orangegelb, unter Abscheidung eines schweren Oeles, über dem sich eine klare, wäßrige Flüssigkeit abtrennt; nach 1 Stunde gießt man diese ab: sie gibt mit Salzsäure nur eine leichte Trübung. Die zurückbleibende, teigige Masse wird in etwas Alkohol aufgenommen und in Wasser gegossen: Es entsteht eine gelbe Fällung, die sich in Salzsäure löst, also basische Eigenschaften besitzt. Aus der salzsauren Lösung fällt sowohl Natronlauge, als auch Ammoniak den basischen Körper in weißgelben Flocken. — Eine Probe dieser Flocken gibt, in etwas Aether gelöst und das Lösungsmittel auf dem Uhrglas verdunstet, mit verdünnter Salzsäure Krystalle eines Chlorhydrats. — Die Fällung des basischen Produktes wird ausgeäthert und über K_2CO_3 getrocknet; allein schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung dunkler, mit Salzsäure tritt keine Fällung mehr ein: Das basische Produkt hat sich wahrscheinlich in das in der Kälte entstehende, nicht basische bimolekulare, umgewandelt:



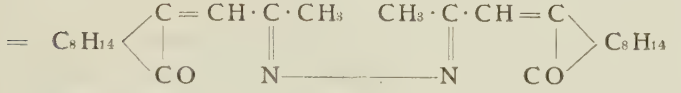
B. *In der Kälte.*

6 g Camphoryliden-3-aceton (1 Mol) und 2,1 g Hydrazinhydrat (2 ½ Mol) werden in einem Reagenzglase längere Zeit auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Produkt wird dabei zähflüssig, ohne daß sich seine ursprüngliche Farbe ändert. In Wasser gegossen, entsteht eine gelblichweiße Fällung; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure bilden sich gelbe Flocken, die gut abfiltriert werden können. Der Körper löst sich leicht in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Aus heißem Alkohol krystallisiert er in schönen, gelben, bis 1 cm langen Nadeln vom Smp. 111—112°;

aus der Mutterlauge gewinnt man ebenfalls noch etwas 0,5 g der Verbindung. Die Gesamtausbeute beträgt 4,4 g. — Die Krystalle färben sich rasch dunkler, auch wenn sie eingeschmolzen und vor Licht geschützt sind.

N-Bestimmung:

I. 0,1611 g Substanz gaben: 10,00 cm^3 N_2 (19°, 734 mm)
II. 0,1512 „ „ „ 9,40 „ N_2 (19°, 735 „
berechnet für: $C_{26}H_{36}O_2N_2$ (408)



$N = 6{,}87\ \%$

Gefunden: I. $N = 7{,}00\ \%$
II. $N = 7{,}02$ „

Die *Molekulargewichtsbestimmung* nach der Gefrierpunktsmethode bestätigte die Annahme der bimolekularen Formel:

I. 0,2265 g Substanz in 17,7220 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,174°.

II. 0,2369 g Substanz in 17,5500 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,180°.

Mol. Gew. berechnet für: $C_{26}H_{36}O_2N_2$ = 408
gefunden: I. = 374,6
II. = 382,4

Camphoryliden-3-aceton und Natriumbisulfit.

Wir versuchten das Camphoryliden-3-aceton durch die Darstellung seiner Bisulfitverbindung zu reinigen. *In der Kälte* löst es sich nach längerem Schütteln unter starker Schaumbildung in Natriumbisulfitlösung auf. Bei Zusatz von Wasser kommt jedoch wieder unverändertes Keton heraus. Läßt man die Lösung über Nacht stehen, so bleibt sie bei Wasserzusatz klar; jedoch kann man mit Aether fast alles Keton unverändert aus der Lösung extrahieren.

In der Wärme, bei Wasserbadtemperatur, löst sich das Keton trotz 1stündigen Erwärmens in Bisulfitlösung nicht auf.

Camphoryliden-3-aceton und Brom.

Läßt man auf in Chloroform gelöstes Camphoryliden-3-aceton in der Kälte Brom zutropfen, so wird unter starker Bromwasserstoffentwicklung viel Brom absorbiert: Das Brom wirkt also substituierend.

Camphoryliden-3-aceton und Malonsäureester.

Malonsäureäthylester lagert sich unter verschiedenen Bedingungen, sowohl an Diketone, als auch an Diketosäureester, unter Bildung von Ringen an.[1])

Die folgenden, leider resultatlos verlaufenen Versuche, sollten die Einwirkung von Malonsäureester auf Camphoryliden-3-aceton darlegen. Von der Wahl des *Kondensationsmittels* hängt wohl in erster Linie das Gelingen der Versuche ab. Ich wandte, wie aus Folgendem ersichtlich ist, die verschiedensten Kondensationsmittel an:

1. Ein Gemisch von 1 g Camphoryliden-3-aceton (1 Mol) und 0,8 g Malonsäureester (1 Mol), unter Eiskühlung mit 4 Tropfen *Piperidin* versetzt, ergab nach 4tägigem Stehen in der Kälte unverändertes Keton zurück.

2. Ein ähnlicher Versuch, mit 6 Tropfen *Natriummethylat*lösung in der Kälte behandelt, gab neben $^2/_3$ dunkler Schmiere (wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt des Ketons) $^1/_3$ eines gelben, teigigen, sauer reagierenden Körpers, der auf keine Weise fest erhalten werden konnte. (Er war selbst nach zweimonatlichem Stehen im ausgepumpten Exsiccator noch nicht fest geworden.)

3. Weitere Versuche mit gelöstem und trockenem *Natriumäthylat* in der Kälte ergaben stets viel Schmieren und nur wenig von dem sauer reagierenden Körper.

Camphoryliden-3-aceton und Ammoniak.

Auch hier erwarteten wir durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Camphoryliden-3-aceton die Bildung von neuen Stickstoffhaltigen Ringen.

1. Wir versetzten 0,5 g Camphoryliden-3-aceton mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung, gaben Alkohol bis zur Lösung

[1]) Stobbe, B. *34,* 653; C. 1901, I 370; B. *35,* 3973 (1902); Verländer, B. *33,* 245; B. *36,* 2339; Staudinger, C. 1913 II, 944; Knoevenagel, B. *27,* 2337.

zu und ließen in der Kälte 24 Stunden stehen; man fällte dann die etwas dunkler gewordene Lösung mit Wasser und erhielt zum größten Teil unverändertes Keton zurück, daneben eine geringe Menge eines in Säure löslichen, d. h. basisch reagierenden Körpers.

2. In eine alkoholische Lösung von 0,5 g Keton leiteten wir während 3 Stunden unter Eiskühlung einen lebhaften Strom von Ammoniak ein und ließen 10 Stunden in der Kälte stehen. Wasser fällte aus der dunklen Lösung eine braunschwarze Schmiere. Säurelösliches war nichts entstanden.

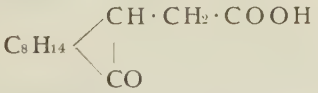
3. Eine wie bei 1) hergestellte alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Camphoryliden-3-acetons wurde im zugeschmolzenen Rohr während $1\,^1/_2$ Stunden im Wasserbadschießofen erwärmt. Das Endprodukt der Reaktion war größtenteils Schmiere neben verschwindend wenig Säurelöslichem.

Auch diese Versuche zeigten, daß nicht nur Alkalien, sondern sogar schon Ammoniak Camphoryliden-3-aceton weitgehend verändert; denn die ausgefällten Schmieren dürfen wohl als Kondensations- resp. Polymerisationsprodukte des Ketons angesehen werden.

c. Gesättigte Verbindungen.

Durch Reduktion der ungesättigten Verbindungen gelangte ich leicht zu den entsprechenden gesättigten. Ich führte alle Reduktionen mit reinem Wasserstoff und pyrophorem Nickel[1]) bei Zimmertemperatur und normalem Drucke aus und erhielt auf diese Art, in guten Ausbeuten, die gewünschten Reduktionsprodukte.

Camphoryl-3-essigsäure.



Schon Takagi[2]) hat diese Säure in kleinen Mengen durch Reduktion der Camphoryliden-3-essigsäure mit Wasserstoff und Nickel dargestellt.

---

[1]) A. Ackermann, Diss. Basel 1918.
[2]) H. Takagi, Diss. Basel 1918. 40.

Merkwürdigerweise läßt sich die Camphoryliden-3-essigsäure bei Anwendung des doppelten Gewichtes Nickelkatalysator schwerer reduzieren, als alle bis dahin in unserem Laboratorium reduzierten Körper. Die Zeiten gehen aus den unten angeführten Zahlen hervor.

Ich versuchte die Reduktion der ungesättigten Säure sowohl in alkoholischer, als auch in einer wäßrigen Lösung ihres neutralen Natriumsalzes. Bei Anwendung einer 50 %igen alkoholischen Lösung wurde, trotz mehrstündigen Schüttelns, kein Wasserstoff absorbiert. Arbeitete ich jedoch in einer Lösung des neutralen Natriumsalzes der Säure, so gelang es mir in allen Fällen, die ungesättigte Verbindung vollkommen zu reduzieren. Ich verfuhr dabei folgendermaßen:

Man löste 40 g unter vermindertem Druck destillierte Camphoryliden-3-essigsäure in einer Lösung der berechneten Menge chemisch reiner Soda (10,8 g) und 350 cm^3 Wasser unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade: Die Lösung soll gegen Lakmus neutral reagieren. Nach dem Erkalten füllte ich die klare Lösung in eine geeignete Schüttelflasche[1]) und verdrängte die Luft vollkommen mit CO_2; war dies der Fall, dann gab ich 80 g frisch dargestellten Nickelkatalysator[2]) hinzu, verschloß, verdrängte durch Durchleiten von reinstem Wasserstoff das Kohlendioxyd und leitete darauf unter starkem Schütteln den reinen Wasserstoff ein; die Absorption betrug:

Zeit in Minuten	0	5	10	20	30
H_2 in cm^3	0	255	495	880	1305
Zeit in Minuten	40	60	100	140	306
H_2 in cm^3	1680	2035	2885	3575	4645

Berechnete Menge H: 4,4 L.

Eine Probe des Reduktionsproduktes wurde jeweilen vom Nickel abfiltriert und in sodaalkalischer Lösung, unter Eiskühlung mit 1 Tropfen K MnO_4-lösung, versetzt: Blieb die Lösung während 2 Minuten rot gefärbt, so konnte das Reduktionsprodukt direkt

[1]) Takagi, Diss. Basel 1919. 22.
[2]) Takagi, a. a. O.

aufgearbeitet werden; entfärbte sie sich jedoch innerhalb dieser Zeit, dann mußte die noch vorhandene, unreduzierte Säure mit Permanganat zerstört werden. Das geschah in der Weise, daß man nach Abfiltrieren vom Nickel unter Eiskühlung ansäuerte, wieder sodaalkalisch machte und so lange $KMnO_4$ tropfenweise zusetzte, bis während zweier Minuten die Rotfärbung bestehen blieb. Dann gab ich etwas Alkohol zu, erwärmte auf dem Wasserbad und filtrierte vom ausgeschiedenen Braunstein ab.

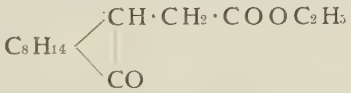
Zur Aufarbeitung des gesamten Reduktionsproduktes saugte man auf der Nutsche vom Nickel ab und wusch mehrmals mit heißem Wasser nach. Die vereinigten Filtrate wurden etwas eingedampft, angesäuert und dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers destillierte ich die Camphoryl-3-essigsäure unter vermindertem Druck.

Die Säure geht von 192 —193,5° (12 mm) als schwach gelb gefärbtes, schweres Oel über, das nach kurzer Zeit zu einer schneeweißen, krystallinen Masse erstarrt, die pulverisiert, zum Nießen reizt. — Die Ausbeute beträgt 39,2 g. Für die meisten Versuche war diese Säure genügend rein.

Aus heißem Benzin krystallisiert sie in kleinen, weißen, prismatischen Krystallen vom Smp. 83—84°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser und Benzin, leicht löslich sind.

Camphoryl-3-essigsäure löst sich, wie die ungesättigte Säure, ebenfalls leicht in Bikarbonatlösung.

Aethylester der Camphoryl-3-essigsäure.

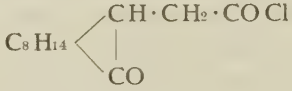


Ich stellte den Aethylester der Camphoryl-3-essigsäure durch 8stündiges Kochen von 40 g destillierter Säure mit 210 cm^3 absolutem Aethylalkohol und 6 g reiner Schwefelsäure dar[1]); wir destillierten dann den überschüssigen Alkohol ab, versetzten mit Eiswasser, machten sodaalkalisch und ätherten aus. Nach dem

[1]) Takagi, Diss. Basel 1918. 42.

Trocknen über $MgSO_4$ verjagte man das Lösungsmittel und erhielt den Ester durch Destillation unter vermindertem Druck als farbloses, schweres, geruchloses Oel bei 155,5° (11 mm). Ausbeute: 43,5 g = 95,5 % der Theorie. Spez. Gew. $d\,\frac{20}{4}$ = 1,0389.

Camphoryl-3-essigsäure-chlorid.

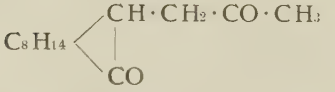


In einem Destillationskolben, der mit $CaCl_2$-Verschluß versehen ist, löst man 30 g Camphoryl-3-essigsäure in 35 g technischem Thionylchlorid. Die Säure löst sich rasch unter starker HCl-Entwicklung zu einer schwach gelbgefärbten Flüssigkeit. Nach 12 Stunden ruhigen Stehens wird während 1 Stunde bei 40° erwärmt; dann destilliert man zuerst das überschüssige Thionylchlorid, zuletzt das Säurechlorid unter vermindertem Drucke: Es geht von 152—154° (12 mm) als ganz schwach gelbgefärbte, geruchlose Flüssigkeit über, die bei Temperaturen unter Null Grad zähflüssig wird, ohne aber zu erstarren. Ausbeuten: 10,3 g = 95,4 % der Theorie. Im Kolben hinterbleibt ein geringer, brauner, schmieriger Rückstand.

Cl-Bestimmung:

0,1909 g Substanz gaben:	0,1192 g AgCl
$C_{12}H_{17}O_2Cl$ berechnet:	Cl = 15,35 %
gefunden:	Cl = 15,44 "

Camphoryl-3-aceton.



Die Darstellung des Camphoryl-3-acetons wurde auf zwei verschiedenen Wegen versucht:

I. Durch Reduktion des Camphoryliden-3-acetons mit H_2 und pyrophorem Nickel.

II. Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Camphoryl-essigsäurechlorid und Verseifung des entstandenen Malonesterkörpers.

I. *Durch Reduktion des Camphoryliden-3-acetons* mit Wasserstoff und pyrophorem Nickel.

Durch Aufnahme eines Moleküls Wasserstoff geht Camphoryliden-3-aceton in das gesättigte Camphoryl-3-aceton über. Es wurde also im folgenden zum erstenmal die Hydrierung eines ungesättigten Ketons mit Hilfe von Nickel und Wasserstoff versucht.

Zu diesem Zwecke löste ich 8,0 g Camphoryliden-3-aceton, das durch zweimalige Destillation gereinigt ist, in einer Schüttelflasche[1]) von 200 cm^3 in 50 cm^3 50 %igem Alkohol, verdrängte mit CO_2 die Luft, gab 25 g frisch dargestellten Nickelkatalysator zu und leitete nach Verdrängung des CO_2 mit H_2 unter Schütteln reinsten Wasserstoff unter normalem Druck und bei Zimmertemperatur ein. Die Absorption des Wasserstoffs betrug:

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25
H_2 in cm^3	0	135	310	480	650	710
Zeit in Minuten	30	40	60	80	180	
H_2 in cm^3	760	810	835	850	1350	

Berechnete Menge H_2: 870 cm^3.

Diese absichtlich stark überhydrierte Lösung extrahierte man während 16 Stunden im Extraktionsapparat mit Aether, trocknete über $MgSO_4$ und destillierte nach Verjagen des Lösungsmittels das Reduktionsprodukt unter vermindertem Druck. Bei 154—156° (13,5 mm) destillierten 7,9 g (= 98,6 % der Theorie), eines fast farblosen Oeles über, das ein schön krystallisiertes Semikarbazon[2]) vom Smp. 205° gab.

Nebenkörper bei der Ueberhydrierung des Camphoryliden-3-acetons.

Ein Teil dieses stark überhydrierten Ketons gab allerdings kein Semikarbazon. Beim Abfiltrieren des Semikarbazons ging vielmehr stets ein schweres Oel in das Filtrat über; dieser Körper wurde ausgeäthert und im Vakuum destilliert: Von 142—148°

[1]) Takagi, Diss. Basel 1918. 22.
[2]) Diese Arbeit, S. 36.

(12 mm) gingen 3,0 g eines farb- und geruchlosen sirupösen Oeles über, das sich schon nach kurzer Zeit braun färbte.

Das über das Semikarbazon[1]) gereinigte Keton destillierte von 148,5—149° (12 mm) sehr konstant, unter Zurücklassung eines unwesentlichen Rückstandes, als farbloses, schweres Oel (4,5 g). Eine Probe davon gab mit Semikarbazidchlorhydrat wieder das Semikarbazon vom Smp. 206°.

Die weiteren Versuche wurden nun so ausgeführt, daß die Hydrierung unterbrochen wurde, sowie die berechnete Menge H_2 absorbiert war; wir erhielten so folgendes Resultat: 8 g Camphoryliden-3-aceton in 50 cm³ 50 %igem Alkohol mit 20 g frisch dargestelltem Katalysator:

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	35
H_2 in cm³	0	155	300	470	610	750	850	895

Berechnete Menge H: 870 cm³.

Die Weiterverarbeitung des Reduktionsproduktes geschah nach derselben Methode wie bei dem überhydrierten Keton. Ich erhielt so über die verlustreiche Methode der Semikarbazonreinigung 4,5 g (= 56,2 % der Theorie) vollkommen reines Camphoryl-3-aceton, das bei 148° (11,5 mm) konstant überging.

II. *Synthese des Camphoryl-3-acetons aus Natriummalonsäureester und Camphoryl-3-essigsäure-chlorid.*

Es war zum vornherein zu erwarten, daß die Darstellung des Camphoryl-acetons auf diesem Wege wegen des gesättigten Charakters der neuen Verbindung sicher besser gehen würde, als die entsprechende Synthese des ungesättigten Ketons.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt

unter normalem Druck
- a) in siedendem Aether
- b) „ „ Benzol

im zugeschmolzenen Rohr
- c) bei 100°
- d) „ 180°

[1]) Diese Arbeit, S. 35.

a. *Synthese in siedendem Aether.*

Die hierzu benutzte Apparatur war dieselbe, wie bei der Malonestersynthese des Camphorylidenacetons. — Zu 2,3 g feinst gekörntem Natrium in 10 cm^3 absolutem Aether gab man unter starkem Rühren 14,6 g Malonsäureester in 10 cm^3 absolutem Aether und ließ den entstehenden Natriummalonsäureester zur Beendigung der Reaktion über Nacht stehen. Am andern Morgen ließ ich, ebenfalls unter starkem Rühren, 21 g Camphoryl-3-essigsäurechlorid in 15 cm^3 Aether auf die Natriumverbindung einwirken; nach kurzer Zeit entstand eine blaßgelbe Lösung, die sich nur langsam durch ausgeschiedenes Kochsalz trübte. Dann wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden des Aethers erwärmt, nach dem Erkalten mit Eiswasser zersetzt und ausgeäthert; nach dem Verjagen des Lösungsmittels destillierte ich den überschüssigen Malonsäureester mit Wasserdampf ab, trocknete die ausgeätherte Lösung des blaßgelben Rückstandes der Malonesterverbindung über $MgSO_4$, verdampfte den Aether und wog: 20,0 g.

Um die entstandene Malonesterverbindung zum Krystallisieren zu bringen, ließen wir den Körper vorläufig im Vakuumexsiccator stehen. Nach 8 Tagen war die anfangs ölige Masse zu einem festen, gelblich-weißen Krystallkuchen erstarrt, der aus Benzin in schönen kleinen, vollkommen weißen Kryställchen vom Smp. 83—84° auskrystallisierte. Der Körper war leicht löslich in Soda und vor allem in Bikarbonatlösung und konnte daraus durch Säure leicht wieder gefällt werden. Alle diese Eigenschaften stimmten vollkommen mit denjenigen der Camphoryl-3-essigsäure überein. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Camphoryl-essigsäure ergab: 79—82°.

Die *Analyse* stimmte ebenfalls auf die Säure:

0,1646 g Substanz gaben: 0,4133 g CO_2 und 0,1277 g H_2O

$C_{12}H_{18}O_3$ berechnet: C = 68,57 %; H = 8,57 %

gefunden: C = 68,48 " H = 8,68 "

Auch aus den folgenden Versuchen ist deutlich ersichtlich, daß wohl primär das Malonester-Produkt entstehen dürfte, daß sich der neue Körper aber nach kurzer Zeit in seine Komponenten spaltet.

Bei einem Parallelversuch verseifte ich sofort die 20 g Malonesterkörper durch Kochen mit 50 cm^3 30 %iger Schwefelsäure und 100 cm^3 Eisessig. Nach 4 Stunden konnte mit $Ba(OH)_2$ kein CO_2

mehr nachgewiesen werden. Nach dem Abkühlen wurde die saure, gelbgefärbte Lösung mit 200 g Natronlauge abgestumpft, mit Soda alkalisch gemacht und unter starkem Erhitzen des Destillationskolbens mit Wasserdampf destilliert: In 2 Stunden ging nur sehr wenig eines schwach gelbgefärbten Oeles über, das sich mit Wasser stark emulsionierte und vor dem Ausäthern gut ausgesalzen werden mußte. Ich erhielt zuletzt 2,1 g (= 17 % der Theorie) fast farbloses Camphorylaceton durch Destillation von 150—151° (12 mm). — Aus dem Rückstand der Verseifung konnten noch (vergl. beim Camphoryliden-aceton) 13 g Camphoryl-3-essigsäure zurückgewonnen werden.

Bei einem entsprechenden Versuch mit denselben Gewichtsmengen kochte ich die Aetherlösung des Reaktionsproduktes von Säurechlorid auf Natriummalonsäureester 7 Stunden auf dem Wasserbad; es resultierten 1,8 g Camphoryl-3-aceton.

b. *Synthese im siedenden Benzol.*

Ich führte diese Versuche mit den gleichen Gewichtsmengen wie bei a) aus. Nur wandte ich statt Aether Benzol als Lösungsmittel an. Der Natriummalonsäureester läßt sich ebenso gut mit Benzol darstellen, wie mit Aether. Nach Einwirkung des Säurechlorids erwärmten wir während 9 Stunden auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Benzols. Nach Verseifung des Reaktionsproduktes erhielt ich 4,2 g Camphoryl-3-aceton (= 33 % der Theorie). Aus dem Verseifungsrückstand wurden noch 11 g Camphoryl-3-essigsäure zurückgewonnen.

Versuche im zugeschmolzenen Rohr.

c. *Bei 100°.*

Im einseitig zugeschmolzenen Bombenrohr körnte man 1,2 g Natrium unter Xylol, wusch dreimal mit Absolut-Benzol nach, und ließ das Natrium zuletzt mit 8 cm^3 Benzol überschichtet. Das Rohr wurde mit einem gut passenden Kork verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr mit einem längeren Gummischlauch verbunden wird, der seinerseits ein in ein Stativ gespanntes $CaCl_2$-rohr trägt. Ich gab nun portionenweise 7,3 g Malonester zu und schüttelte sehr stark auf der Schüttelmaschine; mit erneutem Zugeben des Esters wurde gewartet, bis die erste heftige Reaktion mit dem

Natrium beendigt war. Nach $^3/_4$ Stunden war die gesamte Menge Ester eingetragen. Man schüttelte dann noch 2 Stunden, ließ weitere 3 Stunden in der Kälte stehen, verdünnte noch einmal mit 5 cm³ Benzol, schüttelte nochmals 2 Stunden: Zur Beendigung der Reaktion wurde ruhig über Nacht stehen gelassen.

Die Natriummalonsäureverbindung war am anderen Morgen vollkommen weiß und fest geworden. Wir versetzten nun wieder unter starkem Schütteln mit 10 g Camphoryl-3-essigsäure-chlorid, schmolzen das Rohr zu und erwärmten 6 Stunden im Wasserbad-schießofen. Nach dem Oeffnen der Röhre (kein Druck!) ist die Reaktionsmasse orangefarben und dickschmierig geworden. Die Weiterverarbeitung wurde, wie bei den vorhergegangenen Versuchen, durchgeführt. Ich erhielt aus 8,5 g verseiftem Malonesterprodukt 1,8 g Camphoryl-3-aceton (= 28 % der Theorie). An Camphoryl-3-essigsäure gewannen wir 6,3 g zurück.

d. *Bei 180°.*

Ein gleicher Versuch wurde während 6 Stunden im Rohr bei 180° erwärmt. Er ergab nur 1,5 g Camphoryl-3-aceton (= 23 %) und 2,5 g Camphoryl-3-essigsäure.

Vorstehende Versuche ergaben: Camphoryl-3-aceton läßt sich durch die Synthese von Camphoryl-3-essigsäurechlorid und Natrium-malonsäureester nur in schlechten Ausbeuten erhalten. Es scheint, daß die Malonesterverbindung labil ist und teilweise leicht hydrolytisch gespalten werden kann. Die Versuche ergaben folgende Ausbeuten an Keton:

a) In siedendem Aether: 17 % der Theorie
b) „ „ Benzol: 33 „ „ „
c) Bei 100° unter Druck: 28 „ „ „
d) „ 180° „ „ 23 „ „ „

Reinigung des Camphoryl-3-acetons.

19,4 g Semikarbazon[1]) des Camphoryl-3-acetons wurden mit 90 cm³ roher technischer Phosphorsäure und 10 cm³ Wasser vermischt und in einem Kolben von 300 cm³ zum gelinden Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten begann sich das Semikar-

[1]) Diese Arbeit, S. 36.

bazon zu zersetzen; nach 1 Stunde war die Zersetzung beendigt. Da das Camphoryl-3-aceton mit Wasserdampf nur schwer flüchtig ist, ätherte ich die Lösung nach dem Erkalten unter gründlichem Aussalzen aus, trocknete über $MgSO_4$ und destillierte nach Verjagen des Lösungsmittels das Keton unter vermindertem Druck. Ausbeute: 11,6 g = 77,9 % der Theorie. Im Destillierkolben hinterblieb nur ein geringer brauner Rückstand.

Eigenschaften des Camphoryl-3-acetons.

Camphoryl-3-aceton ist ein geruchloses, sehr stark bitter schmeckendes, lichtbrechendes Oel vom spez. Gew. $d\,\frac{20}{4} = 1{,}0213$. Im auffallenden Lichte ist es schwach gelb gefärbt, im durchfallenden Licht völlig farblos. Mit Wasserdampf ist der Körper schwer flüchtig; in Wasser ist er schwach löslich, weshalb man beim Ausäthern stark aussalzen muß. Camphoryl-3-aceton ist unbeständiger, als Camphoryliden-3-aceton: Auch wenn es in einer CO_2-Atmosphäre eingeschmolzen ist, wird es bald gelb und hinterläßt dann beim Destillieren einen braunen, schmierigen Rückstand.

Analyse.

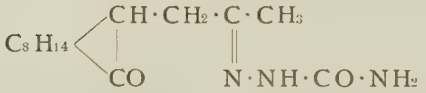
0,1460 g Substanz gaben: 0,4009 g CO_2 und 0,1261 g H_2O

$C_{13}H_{20}O_2$ berechnet: C = 75,00 %; H = 9,61 %

gefunden: C = 74,89 "; H = 9,66 "

Derivate des Camphoryl-3-acetons.

Semikarbazon.



Man löst 13 g Semikarbazidchlorhydrat (1 Mol) in möglichst wenig Wasser in der Kälte. Dazu gibt man 21,6 g Camphoryl-3-aceton (1 Mol) und soviel Alkohol, bis gerade Lösung eintritt. Dann werden unter Umschütteln 11,5 g trockenes Kaliumacetat zugefügt; es scheidet sich dann plötzlich ein dicker, weißer Brei des Semikarbazons ab. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man am besten noch 24 Stunden verschlossen stehen; dann wird der dicke Krystallbrei abgesogen und so lange mit Wasser nachge-

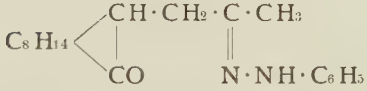
waschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen 19,4 g (= 72,6 % der Theorie). Die Verluste an Semikarbazon sind darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Körpers immer als Oel durchs Filter geht und erst nach häufigem Reiben mit dem Glasstab und wochenlangem Stehen fest wird.

Aus heißem Alkohol läßt es sich in schönen weißen, 1—2 mm langen Nadeln krystallisieren, die von 203—204° unter Zersetzung schmelzen. Mit Mineralsäuren läßt sich das Semikarbazon leicht zum Keton verseifen; etwas langsamer geht die Verseifung mit Oxalsäure.

N-Bestimmung:

0,1550 g Substanz gaben: 21,0 cm^3 N_2 (12°, 746 mm)
$C_{14}H_{23}O_2N_3$ berechnet: N = 15,86 %
gefunden: N = 15,93 "

Phenylhydrazon.

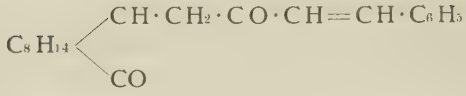


Man schüttelt eine in der Kälte bereitete Mischung von 2 g Camphoryl-3-aceton (1 Mol), 1 g Phenylhydrazin (1 Mol) und 3 cm^3 Alkohol tüchtig durch und läßt sie im Dunkeln im Eisschrank ruhig stehen. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation von schönen, langen Nadeln. Nach 24 Stunden wird scharf abgesogen und getrocknet (2,5 g = 92,8 % der Theorie). Das aus reinem Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet vollkommen weiße, filzig ineinander verwachsene, dünne Nadeln vom Smp. 87—89°. Schon nach wenigen Stunden beginnen sie sich gelb zu färben und sind nach etwa 2 Tagen zu einem dicken, rotbraunen Oel zerflossen, auch wenn sie frisch dargestellt eingeschmolzen wurden.

Die *N-Bestimmung* des frisch dargestellten und umkrystallisierten Körpers ergab:

0,2046 g Substanz = 17,60 cm^3 N (23°, 728 mm)
$C_{19}H_{26}ON_2$ berechnet: N_2 = 9,38 %
gefunden: N_2 = 9,50 "

Benzal-camphoryl-3-aceton.



Zu 2 g Camphoryl-3-aceton (1 Mol) gab ich 1 g im CO_2-strom destillierten Benzaldehyd (1 Mol), versetzte mit Alkohol bis zur klaren Lösung, hierauf mit Wasser bis zur schwachen Trübung und ließ zum Schluß unter starker Eiskühlung 6 Tropfen 30 %ige NaOH-lösung zufließen. Nach 12stündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine hatte sich aus der dunkel gewordenen Lösung ein weißgelber, fester Körper abgeschieden, der abfiltriert, mit wäßrigem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde (2,7 g = 96,5 % der Theorie). Aus dem Filtrat ließ sich noch etwas Benzalcamphorylaceton durch Fällen mit Wasser gewinnen.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in weißen, prachtvoll glänzenden, dünnen Blättchen vom Smp. 75—76°.

Analyse:

0,1530 g Substanz gaben: 0,4541 g CO_2 und 0,1135 g H_2O

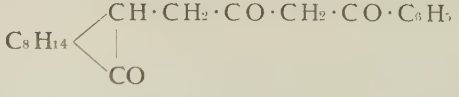
$C_{20}H_{24}O_2$ berechnet: C = 81,08 %; H = 8,10 %

gefunden: C = 80,94 "; H = 8,30 "

Camphoryl-3-aceton und Natriumbisulfit.

Im Reagenzglas schüttelte ich etwas Camphoryl-3-aceton mit Natriumbisulfitlösung; unter seifenartiger Schaumbildung löst es sich darin auf, fällt aber bei Wasserzusatz unverändert wieder aus. Die Lösung wurde unter häufigem Umschütteln stehen gelassen; nach etwa 14 Tagen war sie mit vielen kleinen, asbestglänzenden, weißen Nädelchen durchsetzt, die auf Ton gepresst, ein seidenglänzendes, hautartiges Gebilde vom Smp. 48—50° gaben.

d. Camphoryl-3-acetyl-acetophenon.



Nachdem es uns gelungen war, ein gesättigtes und ein ungesättigtes Keton des Kamphers darzustellen, schien uns das Problem

der Darstellung eines Diketons des Kamphers in rein chemischer, wie auch optischer Hinsicht, besonders reizvoll.

Folgende waren die Wege, um zu dem gesuchten Triketon zu gelangen:

I. *Einwirkung von Camphoryliden - 3 - essigsäureäthylester auf Acetophenon.*

a. *Bei Gegenwart von alkoholischem Natriummethylat.*

Wir körnten 0,1 g Natrium (1 Atom) unter Xylol, wuschen mit Aether mehrmals nach und ließen das Natrium mit 1 cm^3 Aether überschichtet. Dazu brachte man unter Eiskühlung die ebenfalls gekühlte Mischung von 2 g Camphoryliden-3-essigsäureäthylester (1 Mol) und 1 g Acetophenon (1 Mol). Dabei fand keine Reaktion statt. Ich ließ nun durch ein langes Kühlrohr, das oben mit einem $CaCl_2$-rohr verschlossen werden konnte, einige Tropfen absoluten Methylalkohol zufließen. Es begann sofort eine heftige Reaktion, indem sich die ursprünglich schwach gelb gefärbte Lösung rasch dunkler färbte. Nachdem das Reaktionsprodukt während einer Stunde im Kältegemisch gestanden hatte, wurde eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und zum Schluß während $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Man versetzte nach dem Erhalten mit Eiswasser und ätherte aus. Die Aetherlösung enthielt noch etwas Acetophenon und unveränderten Camphorylidenessigester, die durch Destillation leicht getrennt werden konnten. Aus der wäßrigen Lösung verjagten wir die letzten Spuren von Aether durch Durchsaugen eines lebhaften Luftstromes. Hierauf wurde mit Essigsäure angesäuert, ausgeäthert, die Aetherlösung zur Entfernung von entstandener Camphoryliden-3-essigsäure mit Bikarbonat durchgeschüttelt. (Die Säure konnte durch Eindampfen und Fällen der Bikarbonatlösung mit HCl leicht zurückgewonnen werden.) Nach dem Trocknen der Aetherlösung und dem Verjagen des Lösungsmittels erhielten wir einen geringen, braunen Rückstand. Ich nahm eine Probe davon in Alkohol auf und versetzte mit 1 Tropfen $FeCl_3$-lösung: Die für Diketone typische Violettfärbung trat nicht ein. Auch mit Kupferacetatlösung erhielt ich keine Kupfersalzfällung.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte und die Prüfung auf Diketon mit Hilfe der

$FeCl_3$-Reaktion und der Kupfersalzfällung auf diese Weise durchgeführt.

b. *Bei Gegenwart von Natriumamid.*[1])

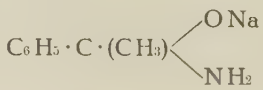
Zu 1,0 g Camphoryliden-3-essigsäureäthylester (1 Mol) und 0,5 g Acetophenon (1 Mol) in 3 cm^3 absolutem Aether gab ich 1 Mol feingepulvertes Natriumamid in 5 cm^3 Aether. (Natronkalkverschluß.) Sofort trat eine heftige Ammoniakentwicklung ein unter Dunkelfärbung der Lösung. Wir ließen 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen und erwärmten zum Schluß 1 Stunde auf dem Wasserbad. Die Aufarbeitung ergab keine $FeCl_3$-reaktion und kein Kupfersalz.

II. *Einwirkung von Benzoësäure-äthylester auf Camphoryl-3-aceton bei Gegenwart von Natriumamid.*

In einem Erlenmeyerkölbchen mit Rückflußkühler (Natronkalkverschluß) wurden 2 g Camphoryl-3-aceton (1 Mol) und 2 g Benzoësäureäthylester ($1\,^1/_2$ Mol) in 5 cm^3 absolutem Aether im Kältegemisch sehr stark gekühlt. Zu dieser Lösung gab man 1 Mol fein pulverisiertes Natriumamid in 10 cm^3 absolutem Aether. Die Lösung färbte sich, unter Abscheidung eines Krystallbreies, langsam dunkler. Wir ließen über Nacht in der Kälte stehen. Am andern Morgen war das Reaktionsprodukt zu einem festen, rötlichbraunen Krystallbrei erstarrt, indem alles Natriumamid verschwunden war. Die Aufarbeitung dieses Produktes zeigte, daß der feste Körper Benzoësäure war. Aus der mit Bikarbonat behandelten Lösung isolierten wir 0,2 g eines braunen, schmierigen Rückstandes, der keine der üblichen Diketonreaktionen gab.

---

[1]) Schon früher hat Claisen (B. 38, 697, 1905) durch Einwirkung von $NaNH_2$ auf Acetophenon ein Einwirkungsprodukt erhalten, indem er ein Additionsprodukt vermutet von der Formel



auf Zusatz von verdünnter Essigsäure entstand nach ihm dann das unveränderte Keton, eine Beobachtung, die ich nicht ganz bestätigen kann, da ich bei der Operation immer hochsiedende Kondensationsprodukte erhielt.

III. *Einwirkung von Natriumacetophenon*[1]) *auf Camphoryliden-3-essigsäurechlorid.*

Ueber ein Natriumsalz des Acetophenons, ist außer der angeführten Stelle, wohl noch wenig bekannt geworden. Kloppenburg[2]) ist es in unserem Laboratorium gelungen, mit Hilfe einer wohlkrystallisierten Verbindung des Natriums mit Acetophenon und eines Säurechlorids die Synthese eines Diketons durchzuführen.

Wir versuchten deshalb zuerst, die Natriumverbindung des Acetophenons darzustellen; wir erhielten aber in keinem der Fälle die nach Kloppenburg weiße krystallisierte Verbindung. Wir verfuhren dabei, wie folgt:

Zu 1 Mol Acetophenon gab man möglichst rasch etwas mehr als 1 Mol Natriumamid in zirka 10 cm^3 Toluol und verschloß den Reaktionskolben mit Hilfe eines Natronkalkverschlusses. Das Natriumamid muß möglichst fein pulverisiert sein. Die Reaktion begann meistens schon von selbst; um sie einzuleiten, erwärmten wir am besten kurze Zeit auf dem Wasserbad. Sie gab sich an starker Ammoniakentwicklung, langsamer Braunfärbung und Dickerwerden der Reaktionsmasse zu erkennen. Zweckmäßig erwärmte man noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad und ließ dann während 12 Stunden stehen. Dann war alles Natriumamid verschwunden: Am Boden des Gefäßes hatte sich eine dicke, dunkle Schmiere, die von einigen Krystallen durchsetzt war, abgeschieden. Auf dieses Produkt ließen wir dann direkt, wie aus dem unten stehenden Versuche ersichtlich ist, das Säurechlorid einwirken.

1. Aus 9 g Acetophenon und 2,8 g Natriumamid in 20 cm^3 Toluol stellten wir die Natriumverbindung dar. Auf diese ließen wir, unter Rühren und anfänglichem Kühlen mit Eiswasser, 11 g Camphoryliden-3-essigsäurechlorid in 10 cm^3 Aether langsam zutropfen. Der dunkle Brei löste sich schnell, und ein gelber, fester Körper begann sich abzuscheiden. Nach Eintragen des Säurechlorids wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Aethers erwärmt, wobei der anfangs ausgeschiedene gelbe Körper wieder in Lösung ging. Dann ließ ich (Natronkalkverschluß!) über Nacht stehen.

---

[1]) Beckmann und Paul, A. *266*, 19.

[2]) Kloppenburg, noch nicht veröffentlichte Arbeit.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes war dieselbe, wie bei den bisherigen Versuchen. Aus der Bikarbonatlösung gewann ich 2,3 g Camphoryliden-3-essigsäure zurück. — Den dunklen, braunen Rückstand, der das Triketon enthalten sollte, versuchte ich, unter vermindertem Drucke, zu destillieren: Von 75—102° (11 mm) destillierten 1,5 g eines Gemisches von Acetophenon und Toluol über; dann begann erst von 140° an ein stark gelbgefärbtes, zähes Oel sehr träge bis gegen 245° (11 mm) überzugehen (4,0 g); bei 250° begann es sich, unter Braunfärbung, zu zersetzen. Im Kolben blieb etwa die Hälfte der zu destillierenden Menge als braune, beim Erkalten hartwerdende Masse zurück.

Das bis 245° destillierte Oel roch sehr stark nach Acetophenon und zeigte eine selten intensive Fluoreszenz; es wurde mit Bikarbonat auf der Schüttelmaschine $^1/_2$ Stunde durchgeschüttelt und daraus noch etwas Camphorylidenessigsäure gewonnen (1,8 g). Das Oel gab aber keine Diketonreaktion.

Mit einer in Alkohol aufgenommenen Probe des Destillationsrückstandes konnte wegen der Eigenfarbe keine eindeutige $FeCl_3$-reaktion nachgewiesen werden. Mit alkoholischer Kupferacetatlösung trat eine ganz geringe, krystalline Fällung ein.

Analog ausgeführte Versuche, bei denen Verdünnung und Erhitzungsdauer variiert wurden, ergaben stets das gleiche negative Resultat. In allen Fällen entstand aber das stark fluoreszierende Oel, neben etwa 50% (des Gewichtes Säurechlorid) Camphoryliden-3-essigsäure; dieses fluoreszierende, acetophenonartig riechende Oel muß wohl als ein Selbstkondensationsprodukt des Acetophenons angesehen werden. (Vergl. die Bildung des Hypnons $C_6H_5CO \cdot CH \quad C(CH_3)C_6H_5$ und des s-Triphenylbenzols.)

IV. *Einwirkung von Camphoryliden-3-essigsäure-äthylester auf Acetophenon bei Gegenwart von Natrium*[1]).

1. In einem kleinen, mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-verschluß versehenen Rundkolben versetzte ich unter starker Eiskühlung 0,3 g fein gekörntes Natrium (1 Atom) mit einer gut gekühlten Lösung von 4 g Camphoryliden-essigsäure-äthylester ($1^1/_2$ Mol) und 1,5 g Acetophenon (1 Mol) in 10 cm^3 absolutem Aether. Nach 3 Minuten

[1]) B. *34*, 1438; D.R.P. 40747, 4. Zusatz.

begann eine lebhafte Gasentwicklung, indem sich das Natrium langsam auflöste und die Lösung sich dunkler färbte. Nach 1 Stunde war alles Natrium verschwunden; man ließ hierauf 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmte zum Schluß $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad. Es schied sich dabei eine dicke, dunkle Kruste ab, die sich aber in Aether wieder auflöste. — Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhielten wir nach Fällung mit Eisessig einen Körper, der sich nur zum Teil in Bikarbonat auflöste; er ließ sich aus Alkohol gut umkrystallisieren, zeigte aber keinerlei Diketoneigenschaften: In Natronlauge war er zuerst, auch beim Erwärmen, nicht löslich; nachdem aber die Verbindung 3 Tage über Natronlauge gestanden hatte, war der größte Teil gelöst und konnte mit verdünnter Säure wieder ausgefällt werden; die Fällung wurde sofort fest. Dieser Körper dürfte wohl ein Anlagerungsprodukt des Acetophenons an den ungesättigten Ester sein.[1])

Aus der Bikarbonatlösung isolierten wir noch 1,2 g Camphoryliden-3-essigsäure.

2. Einen zweiten Versuch führten wir mit dem *Aethylester der reduzierten Säure* unter denselben Versuchsbedingungen durch:

Zu 0,15 g gekörntem Natrium (1 Atom) gab ich unter starkem Kühlen eine gut gekühlte Lösung von 2 g Camphoryl-3-essigsäureäthylester ($1^1/_2$ Mol) und 0,7 g Acetophenon (1 Mol) in 10 cm^3 absolutem Aether. Nach 10 Minuten begann eine langsame Gasentwicklung; die Lösung färbte sich nun allmählich dunkler. Ich ließ über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und erwärmte am andern Morgen $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad. Auch hier war das Natrium vollkommen verschwunden. Die Aufarbeitung des dunkelbraunen Reaktionsproduktes ergab 0,8 g Camphoryl-3-essig-

---

[1]) Zur Vervollständigung unserer Versuche studierten wir auch die Einwirkung von Acetophenon auf Natrium allein. Wir gaben unter starker Eiskühlung zu 1 Atom gekörntem Natrium (0,6 g) 1 Mol Acetophenon (3 g) in 10 cm^3 Aether. Das Reaktionsprodukt färbte sich ohne bedeutende Gasentwicklung momentan dunkler. Nach 7stündigem Stehen, zuerst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur, befand sich am Boden des Gefäßes immer noch $^1/_3$ unverbrauchtes Natrium; wir dekantierten von diesem ab und versetzten mit Wasser. Aus dieser stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit fällte Eisessig nichts: Es entsteht also wohl zum Teil Natriumacetophenon oder ein Kondensationsprodukt desselben, aber nichts Alkalilösliches.

säure und 0,5 g eines dunklen, öligen Rückstandes, der mit $FeCl_3$-lösung eine intensive Violettfärbung entstehen ließ; mit alkoholischer Kupferacetatlösung erhielten wir eine schwache, nicht genügend charakteristische Fällung von gelblich-grünen Krystallen. Mit konzentrierter Natronlauge löste sich der Rückstand nicht; erst beim Verdünnen mit Wasser und Erwärmen trat langsame Lösung ein.[1])

V. *Einwirkung von Camphoryl-3-essigsäure-aethylester auf Acetophenon bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat.*[2])

Die folgende Versuchsreihe führte zu dem gesuchen Triketon. Von den vielen ausgeführten Versuchen erhielten wir die besten Ausbeuten an der neuen Verbindung, wenn wir folgendermaßen verfuhren:

In einem mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflußkühler ($CaCl_2$-verschluß) versehenen Rundkolben von 400 cm^3 (die ganze Apparatur muß peinlichst getrocknet sein) befinden sich 9 g frisch dargestelltes, gepulvertes Natriumalkoholat (1 Mol) unter 100 cm^3 absolutem Aether. Unter starkem Kühlen und Rühren läßt man dazu eine gut gekühlte Lösung von 30 g Camphoryl-essigsäure-äthylester in 50 cm^3 absolutem Aether zufließen. Dann gibt man nach 15 Minuten 18 g Acetophenon in 25 cm^3 Aether zu. Meist tritt schon nach $^1/_2$ Stunde Dunklerfärbung der Lösung ein. Ueber Nacht wird im Kältegemisch stehen gelassen. Am andern Morgen ist das Natriumalkoholat vollkommen verschwunden; man verdünnt dann das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit 100 cm^3 absolutem Aether und erwärmt 30 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit Eiswasser zersetzt und ausgeäthert. Aus der Aetherlösung können durch Destillation 4,2 g unveränderter Ester und 6,8 g Acetophenon zurückgewonnen werden.[3]) Man leitet durch die wäßrige, dunkelrote Lösung während $^1/_2$ Stunde einen kräftigen Luftstrom durch, säuert darauf mit Essigsäure an und

[1]) Vergl. Löslichkeit des Camphoryl-acetyl-acetophenons in NaOH, diese Arbeit, S. 46.

[2]) Darstellung des alkoholfreien Natriumäthylats: A. *202*, 294; B. 22, 1010; E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, S. 65.

[3]) Bei dieser Destillation hinterblieben 11 g eines dunklen, schmierigen Rückstandes, der bei 160° (11 mm) unter Zersetzung siedet; dieser Rückstand stellt das Hauptreaktionsprodukt der ganzen Synthese dar.

schüttelt die gelbweiße, ölige Fällung so lange mit Bikarbonatlösung und Aether bis nichts mehr von der Bikarbonatlösung aufgenommen wird. Die alkalische Lösung wird auf dem Wasserbad etwas eingedampft und zur Fällung der Camphoryl-3-essigsäure mit HCl angesäuert; die Säure kommt stets ölig heraus, wird aber schon nach kurzer Zeit fest (6,2 g). Nach dem Trocknen der Aetherlösung und dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleiben *5,2 g* eines dunkelorange gefärbten Oeles, das ein sehr schön krystallisierendes Kupfersalz und eine intensive $FeCl_3$-reaktion gibt; dieses Oel enthält zum größten Teil unser Triketon und kann deshalb als *Rohketon* angesprochen werden.

Zur Reinigung des Triketons verwandelten wir das Rohketon in das Kupfersalz und erhielten daraus durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure das reine Produkt.

Kupfersalz des Camphoryl-acetyl-acetophenons.

5,2 g Rohketon werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad in 50 cm^3 Alkohol gelöst; dabei bilden sich Flocken eines weißen amorphen unlöslichen Körpers, von dem man abfiltriert (0,1 g). Die filtrierte klare Lösung versetzt man mit 1 Tropfen einer gesättigten Kupferacetatlösung (2 Vol. H_2O + 1 Vol. Alkohol). Das Kupfersalz fällt zuerst als voluminöser Niederschlag aus; dieser wird zunächst gut zerrieben: Er beginnt dann plötzlich sandig krystallin zu werden und zu Boden zu sinken. Das wird nun mit einer neuen, kleinen Portion Kupferacetatlösung wiederholt. Man wartet stets mit erneutem Zufügen, bis die vorherige amorphe Fällung krystallin und die überstehende Lösung wieder gelb geworden ist. Gibt man nämlich einen Ueberschuß von Kupferacetatlösung hinzu, so fällt ziemlich viel Schmiere mit aus, welche die Reinheit des Kupfersalzes und somit diejenige des Triketons stark beeinträchtigt. Nachdem man so in kleinen Portionen 37 cm^3 der Kupferacetatlösung zugegeben hat, ist die Fällung des graugrünen, sandigen Kupfersalzes beendigt. — Der Niederschlag wird 12 Stunden stehen gelassen, dann abgesogen und abgepreßt. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad betrug die Ausbeute 4,5 g.

Das Kupfersalz kann aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert werden und bildet dann prächtige, graugrüne, 1—2 mm lange Nädelchen, die ohne Zersetzung von 184—186° schmelzen.

Zur Ueberführung des Kupfersalzes in das Triketon wurde das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt in einem kleinen Scheidetrichter mit Aether und verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Das in Aether unlösliche Kupfersalz löst sich plötzlich, indem sich die Aetherlösung gelb, die Salzsäurelösung grün färbt. Diese schüttelte ich noch 3 mal mit Aether durch und trocknete die vereinigten Aetherlösungen über $MgSO_4$. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhielten wir das Triketon als hellgelbes Oel, das nach einigem Stehen im ausgepumpten Exsiccator zu einer gelblichweißen, krystallinen Masse erstarrte.

Die Ausbeuten an über das Kupfersalz gereinigtem Triketon können wir nicht einwandfrei wiedergeben; wir erlitten nämlich bei dem angegebenen Versuche bedeutende Verluste, indem sich beim Umkrystallisieren des Kupfersalzes aus kochendem Alkohol plötzlich ein Teil desselben, unter Abscheidung von Cuprooxyd, zersetzte. Nach denjenigen Versuchen zu schließen, bei denen wir in kleineren Mengen arbeiteten und bei denen die Umkrystallisation des Kupfersalzes keine Schwierigkeiten machte, hätten wir aus obigem Versuch etwa 4 g Reinketon erwarten dürfen; so erhielten wir bloß 1,5 g Triketon.

Eigenschaften des Camphoryl-acetyl-acetophenons.

Camphoryl-acetyl-acetophenon löst sich leicht in warmem Alkohol und Benzin. Aus seiner alkoholischen Lösung krystallisiert es bei Zusatz von Wasser in weißen, spiegelnden 1—2 mm langen, anscheinend sechsseitigen Prismen mit pyramidalen Endflächen vom Smp. 59—61°. Diese Krystalle sind vollkommen geruchlos. Da der Smp. mit demjenigen des Benzoylacetons identisch ist (das Benzoylaceton schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei 59°), bestimmten wir den Mischschmelzpunkt des Benzoylacetons mit dem neuen Triketon: Das Gemisch backt schon bei Zimmertemperatur zusammen und schmilzt von 36—43°.

Löslichkeit in Alkali:

Camphoryl-acetyl-acetophenon ist in kalter Natronlauge unlöslich. Erst bei starkem Verdünnen mit Wasser und Erwärmen tritt langsam Lösung ein; aus dieser Lösung fällt Säure den Körper wieder aus. Kocht man Camphoryl-acetyl-acetophenon mit Natron-

lauge, so tritt Zersetzung ein unter deutlich wahrnehmbarem Geruch nach Acetophenon.

Das Triketon bildet also mit Alkalien schwer lösliche Alkalisalze und fällt aus der Lösung in verdünnter Natronlauge auf Zugabe von konzentrierter NaOH anscheinend krystallisiert wieder aus.

Analyse:

I. 0,1007 g Substanz gaben: 0,2834 g CO_2 und 0,0707 g H_2O
II. 0,1053 „ „ „ 0,2968 „ CO_2 „ 0,0729 „ H_2O
$C_{20}H_{24}O_3$ berechnet: C = 76,92%; H = 7,75%
gefunden: I. C = 76,75 " ; H = 7,85 "
II. C = 76,87 " ; H = 7,74 "

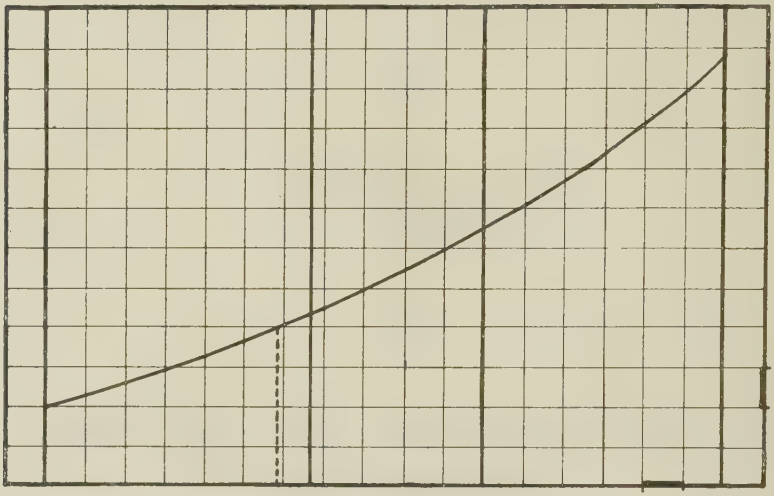
ANHANG

ZUSAMMENSTELLUNG DER OPTISCHEN RESULTATE:

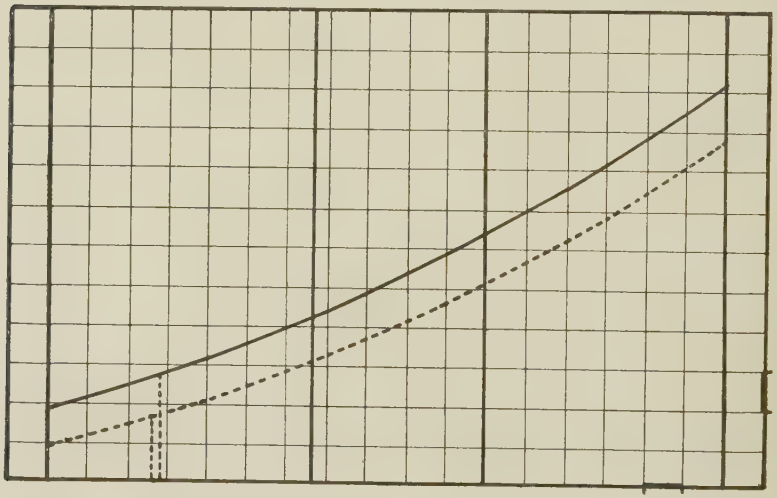
A. KURVEN

B. TABELLEN

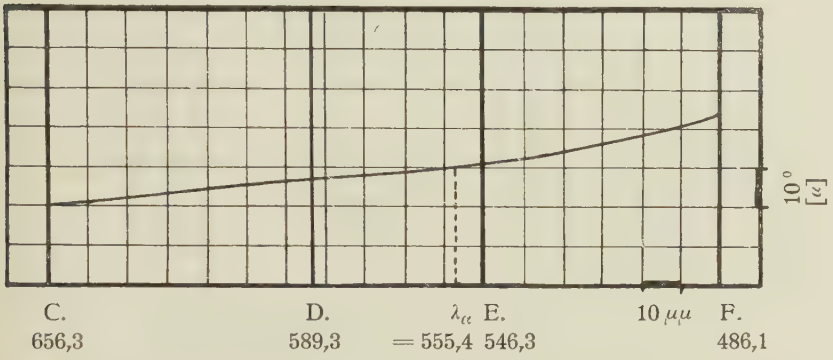
I. Rotationsdispersion der Camphoryliden-3-essigsäure in Benzol.



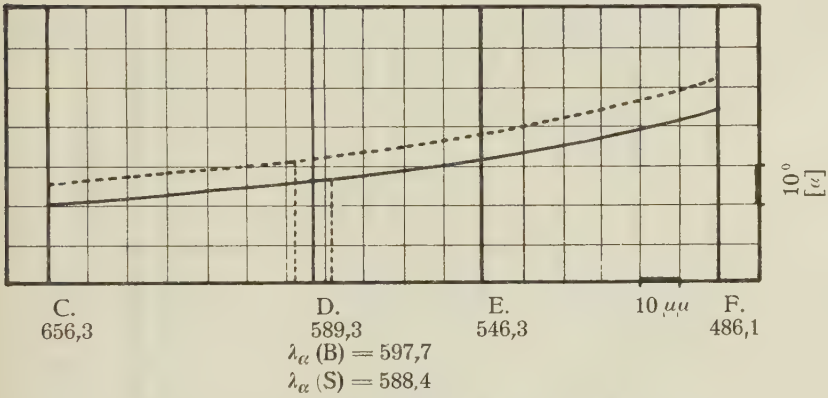
II. Rotationsdispersion des Camphoryliden-3-acetons. ——— = in Substanz (S) - - - - = in 10 % Benzollösung. (B.)



III. Rotationsdispersion der Camphoryl-3-essigsäure in Benzol.



IV. Rotationsdispersion des Camphoryl-3-acetons ——— = in Substanz (S) - - - - - - = in Benzol. (B.)



V. Rotationsdispersion des Camphoryl-acetyl-acetophenons in Benzol.

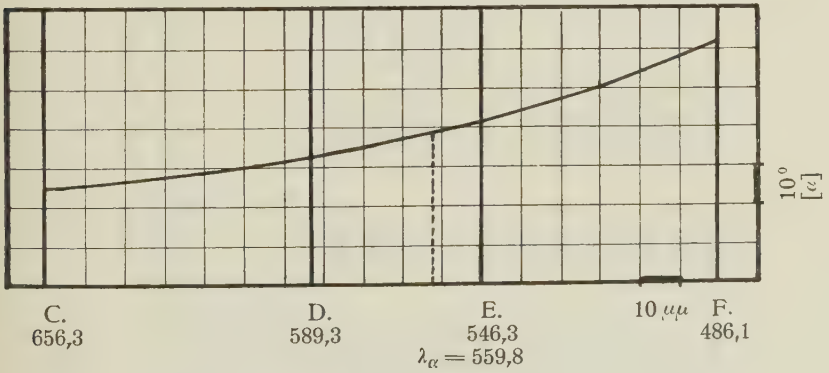


Tabelle I.

Zusammenstellung der Polarisationen.

	S = in Substanz B = in 10%iger Benzollösung	Rohr in dm	d_4^{20}	α_C	α_D	α_E	α_F	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[\alpha]_F^{20} - [\alpha]_C^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	λ_α
Camphoryliden-3-essigsäure	B	1	0,8980	12,40	16,37	20,10	28,27	138,1	182,3	223,8	314,8	176,7	2,28	601,7
„ „ „ -äthylester	S	0,5	1,0459	67,89	88,95	108,92	152,76	129,82	170,10	208,29	292,09	162,1	2,24	606,7
„ „ „ „ „	B	1	0,8916	10,86	14,30	17,57	24,76	121,8	160,4	197,1	277,7	155,9	2,28	601,8
„ „ -aceton	S	0,5	1,0327	83,21	107,82	130,08	173,40	161,18	208,81	251,92	335,82	174,7	2,08	638,0
„ „ „ „	B	1	0,8921	12,84	16,65	20,14	26,73	143,9	186,6	225,7	299,6	155,7	2,08	639,5
Benzal-„ „ „	B	0,5	0,8923	6,92	9,22	11,41	16,03	155,1	206,6	255,7	359,3	204,2	2,31	597,7
Camphoryl-3-essigsäure	B	1	0,8960	2,47	3,41	4,30	6,57	27,5	38,0	47,9	73,3	45,8	2,66	555,4
„ „ „ -äthylester	S	0,5	1,0389	26,50	35,08	43,31	61,93	51,05	67,53	83,38	119,23	68,2	2,33	592,8
„ „ „ „ „	B	1	0,8901	2,41	3,31	4,18	6,30	27,0	37,1	46,9	70,7	43,7	2,61	561,1
„ „ -aceton	S	0,5	1,0213	18,89	25,15	31,19	44,73	36,99	49,25	61,08	87,60	50,7	2,37	588,4
„ „ „	B	1	0,8908	4,09	5,41	6,63	9,40	45,9	60,7	74,4	105,5	59,6	2,29	597,7
Benzal-„ „ „	B	1	0,8950	3,17	4,24	5,24	7,48	35,4	47,3	58,5	83,5	48,1	2,35	590,5
Camphoryl-acetyl-acetophenon	B	0,5	0,8989	2,04	2,81	3,52	5,33	45,3	62,5	78,3	118,6	73,3	2,61	559,8

Tabelle II.

Gefundene Konstanten.

		λ_α	λ_o^2	K^1	K_o
Camphoryliden-3-essigsäure	B	601,7	0,0843	0,006	47,900
„ „„ „ -äthylester	S	606,7	0,0784	0,006	45,853
„ „„ „ „ „	B	601,8	0,0846	0	42,136
„ „„-aceton	S	638,0	0,0579	0	60,231
„ „„ „	B	639,5	0,0583	0	53,715
Benzal- „ „„ „	B	597,7	0,0896	0,007	53,055
Camphoryl-„-essigsäure	B	555,4	0,1180	0	8,657
„ „„-äthylester	S	592,8	0,0907	0	17,330
„ „„ „	B	561,1	0,1156	0	8,550
„ „„-aceton	S	588,4	0,0948	0	12,410
„ „„ „	B	597,7	0,0857	0	15,855
Benzal- „ „„ „	B	590,5	0,0930	0	11,990
„ „„-acetyl-acetophenon	B	559,8	0,1142	0	14,453

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Darstellung des Cyanhydrins des Oxymethylenkamphers wurde genau beschrieben und verbessert.
2. Die Darstellung der Camphoryliden-3-essigsäure wurde verbessert und folgende ihrer Reaktionen untersucht:
   a) mit konzentrierter H_2SO_4 in der Kälte und in der Wärme tritt keine Reaktion ein.
   b) mit Natronlauge gekocht wird die Säure bis zum Kampher gespalten.
   c) mit HBr in der Kälte erhält man ein Hydrobromid; in der Wärme und unter Druck im Rohr wird stets die Säure zurückgebildet.

   Von den Derivaten der Säure wurden neu dargestellt:
   d) der Aethylester.
   e) das Magnesiumsalz.
   f) mit Brom erhält man ein substituiertes Bromierungsprodukt, kein Dibromid.
3. Camphoryliden-3-aceton wurde zum erstenmal rein dargestellt; ebenso wurden folgende seiner Derivate erhalten und beschrieben:
   a) Oxim.
   b) Phenylhydrazon.
   c) Hydrazinderivat: in der Wärme entsteht mit Hydrazinhydrat ein basischer, monomolekularer Körper, in der Kälte ein neutrales, bimolekulares Produkt.
   d) Benzal-camphoryliden-3-aceton.
   e) p-Nitrobenzal- „ „ „
   f) Anisal- „ „ „

   Weiterhin wurden noch folgende seiner Reaktionen untersucht:
   g) Brom wirkt substituierend.
   h) Natriumbisulfit gibt keine Bisulfitverbindung.
   i) Einwirkung von Malonester auf das Keton.
   k) „ „ Ammoniak „ „ „

l) Die Konstitution seines früher dargestellten Semikarbazons wurde aufgeklärt, ebenso diejenige des schon früher dargestellten Semikarbazons des Mesityloxyds.

4. Darstellung der Camphoryl-3-essigsäure durch Reduktion der ungesättigten Säure mit H_2 und pyrophorem Nickel; ferner stellte ich von ihren Derivaten dar:
   a) den Aethylester.
   b) das Chlorid (neu).

   Neu dargestellt und beschrieben wurden weiterhin:

5. Camphoryl-3-aceton.
   I. durch glatte Reduktion des Camphorylidenacetons mit H_2 und pyrophorem Nickel.
   II. viel schwieriger mit Hilfe einer Malonestersynthese ausgehend vom Säurechlorid.

   Von seinen Derivaten:
   a) Semikarbazon.
   b) Phenylhydrazon.
   c) Benzalderivat.
   d) Natriumbisulfitverbindung.

6. Camphoryl-acetyl-acetophenon und sein Kupfersalz.

7. Polarimetrisch wurden untersucht:

a)	Camphoryliden-3-essigsäure	in	10%	Benzollösung
b)	„ „ „ äthylester	„	10 „	„ u. in Substz.
c)	„ „-aceton	„	10 „	„ „ „ „
d)	Benzal „ „ „	„	10 „	„
e)	Camphoryl-3-essigsäure	„	10 „	„
f)	„ „ „ äthylester	„	10 „	„ „ „ „
g)	„ „-aceton	„	10 „	„ „ „ „
h)	Benzal „ „ „	„	10 „	„
i)	Camphoryl-acetyl-acetophenon	„	10 „	„

CURRICULUM VITAE.

Ich, Markus Werder, wurde geboren in Basel am 28. Mai 1893 als Sohn des Julius Werder, Dr. phil., Rektor an der Untern Realschule zu Basel, und dessen Frau Martha, geborene Schetty.

Ich durchlief die Primar-, die Untere- und Obere Realschule meiner Vaterstadt und erwarb im Herbst 1912 an der letztgenannten Anstalt das Zeugnis der Reife, auf Grund dessen ich im Oktober 1912 an der Universität Basel immatrikuliert wurde. (Im April 1914 bestand ich die kantonale Nachprüfung in Latein.) Hier widmete ich mich dann dem Studium der Chemie, vorerst unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, dessen Vorlesungsassistent ich im W. S. 1913/14 und im S. S. 1914 war. Im W. S. 1914 trat ich in das organische Laboratorium ein und arbeite nun seit dem W. S. 1916 als Privatassistent von Herrn Prof. Dr. H. Rupe, indem ich diese Zeit zur Ausarbeitung meiner Dissertation benützte.

Seit Beginn des Weltkrieges im August 1914 erfüllte ich meine militärische Pflicht in sieben Grenzbesetzungsdiensten von einer Gesamtdauer von 25 Monaten.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

A. Bernoulli, G. v. Bunge, A. Burckhardt, K. Egli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Rupe, H. Preiswerk, C. Schmidt, J. Schneider, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren danke ich für die vielen Belehrungen verbindlichst.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, die Herren Prof. Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe für die mannigfachen Anregungen, die mir in erhöhtem Maße während meiner Assistententätigkeit zu Teil wurden, meines bleibenden Dankes zu versichern.

Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. *H. Rupe,* auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, für die wertvolle Hilfe während der Ausführung derselben meinen herzlichen Dank aussprechen.